

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

Benzen Ve Türevleri'nin

DMSO-H⁺ Ve Doğal Zeolit Klinoptilolit

Katalizörlüğünde I₂ İle

Elektrofilik

Aromatik İyot Sübstitüsü

İmran Ekinci

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Kasım, 2007

**Electrophilic Aromatic Iodine Substitution of 2-((2',3'- and 4'-
methoxyphenylimino)methyl)phenol and Benzene and Its Derivatives
On the Catalyst of DMSO-H⁺ and Natural Zeolite
Clinoptilolite With I₂**

İmran Ekinci

Ph.D. Thesis

Chemistry Department

November, 2007

**2- ((2'-,3'- ve 4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün, Benzen Ve Türevleri'nin
DMSO-H⁺ Ve Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde I₂ İle
Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsü**

İmran Ekinci

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalında

DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Sevim BİLGİÇ

Kasım, 2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İmran EKİNCİ'nin DOKTORA tezi olarak hazırladığı “2-((2',3',4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün, benzen ve türevlerinin DMSO-H⁺ ve ayrıca doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsü” 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. Mediha CANBEK

Üye: Yard.Doç.Dr. Hüseyin BERBER

Üye: Yard.Doç.Dr. Cengiz YENİKAYA

Eskişehir 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'-metoksi) sübstitüe anilinlerden hazırlanan fenolik Schiff bazları (2, 3, 4, 5); iyot sübstitüe fenolik Schiff bazlarını (6, 7, 8, 9) sentezlemek amacıyla DMSO-H⁺ ve ayrıca doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde (toluen içerisinde) I₂ ile 80 °C' de pH'ı yaklaşık 5 olarak refluks edildi ve belirli aralıklarla İTK kontrolü yapıldı. Reaksiyon süresi DMSO-H⁺ katalizörlüğündeki reaksiyonlarda 2 saat, doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğündeki reaksiyonlarda ise 24 saat olarak belirlendi.

Bu çalışmada ayrıca, benzen ve türevleri (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16); iyot sübstitüe ürünleri sentezlemek amacıyla DMSO-H⁺ ve ayrıca doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde (toluen içerisinde) I₂ ile pH'ı yaklaşık 5 olarak refluks edildi ve belirli aralıklarla İTK kontrolü yapıldı.

Reaksiyonlar sonucunda (6, 7, 8, 9, 17, 18, 19, 20, 21) ürünler sentezlendi.

Doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğündeki (toluen içerisinde) tüm reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri DMSO-H⁺ katalizörlüğündekilerle aynı olup, verimlerinin düşük olduğu gözlemlendi.

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

Reaksiyon koşullarımızda iyodun fenolik Schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) hem A halkasına hem de B halkasına sübstitüe olduğu gözlemlendi.

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

Bu nedenle reaksiyon yöntemimiz ve izole ettiğimiz ürünler (6, 7, 8, 9) tamamen orjinaldir. (18, 19, 21) ise literatürde mevcut olup, reaksiyon yöntemimiz tamamen orjinaldir.

Anahtar Kelimeler: Elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu, DMSO, toluen, Fenolik Schiff bazları, benzen türevleri, zeolit, klinoptilolit.

SUMMARY

In this study, Schiff bases (2, 3, 4, 5) that were formed of 2-hydroxybenzaldehyde (1) aniline and (2',3',4'-methoxy) substituted anilines were reacted with I₂ at the catalyst of DMSO-H⁺ and natural zeolite clinoptilolite (in Toluene) at 80 °C, at pH= 5 with the aim of forming Schiff bases (6, 7, 8, 9) that were substituted with iodine and at certain times reactions were controlled by TLC. Reaction time in DMSO-H⁺ is 2 hours and in natural zeolite clinoptilolite is 24 hours.

In addition to this study, benzene and its derivatives (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16) were reacted with I₂ at the catalyst of DMSO-H⁺ and natural zeolite clinoptilolite (in Toluene) at pH= 5 with the aim of forming iodine substituted products (17, 18, 19, 20, 21) and at certain times reactions were controlled by TLC.

At the end of the reactions, products (6, 7, 8, 9, 17, 18, 19, 20, 21) were synthesized.

The spectroscopic datas of the products synthesized at all reactions at the catalyst of clinoptilolite are same with products at the catalyst of DMSO-H⁺ but their yields were lower.

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 (6, 7, 8, 9) we isolated are completely original and the products (18, 19, 21) are in the literature.

Keywords: Electrophilic aromatic iodine substitution, DMSO, toluene, Fenolic Schiff bases, benzene derivatives, zeolite, clinoptilolite.

TEŞEKKÜR

“2-((2'-, 3'-, 4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün, benzen ve türevlerinin DMSO-H⁺ katalizörlüğünde ayrıca doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot süstitüsüyonu” başlıklı bu deneysel çalışma, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Prof. Dr. Sevim Bilgiç'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Deneysel ve tez çalışmalarım esnasında bana rehberlik eden, rahatsızlığına rağmen her türlü imkanı sağlayan değerli hocam sayın Prof. Dr. Sevim Bilgiç'e ve bu çalışmalarım esnasında benden desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof.Dr. Orhan Bilgiç'e teşekkürlerimi sunarım.

Teorik çalışmalarım ve spektrumlarımın alınması esnasında bana büyük katkı sağlayan değerli hocam sayın Prof. Dr. Alaaddin Güven'e teşekkürlerimi sunarım.

Bundan sonra da akademik çalışmalarımda onlardan aldığım temel bana daima güç verecek, onların ışığı hep yolumu aydınlatacaktır. Bu değerli hocalarımın rehberliğinde doktoramı tamamlamak benim için bir gurur vesilesi olacaktır.

Çalışmalarım süresince büyük fedakarlıklarla maddi ve manevi desteklerini benim için seferber eden beni yüreklendiren sevgili annem Kibariye Ekinci ve sevgili babam İbrahim Ekinci'ye, kardeşlerime, Edebiyat öğretmeni sayın Esmâ Canıaz'a, Matematik öğretmeni sayın Ramazan Canıaz'a, değerli arkadaşım Elif Canıaz'a ve kardeşi Emre Selman Canıaz'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

İmran EKİNCİ

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

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XXI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XXIV
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.....	4
1.2.3. Sülfolama.....	4
1.2.4. Alkilleme ve açilleme.....	4
1.3. Aromatik Halojen Bileşikleri.....	5
1.3.1. Aril halojenürlerin elde edilmeleri.....	5
1.3.2. Aromatik halojenlemenin mekanizması.....	6
2. ZEOLİTLER.....	8
2.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	10
2.1.1. Bazı önemli doğal zeolitler.....	11

İÇİNDEKİLER (Devam)

Sayfa

2.2. Zeolitlerin Özellikleri.....	14
2.2.1. İyon değiştirme özellikleri.....	14
2.2.2. Adsorpsiyon özellikleri.....	15
2.2.3. Katalitik özellikleri.....	16
2.2.4. Şekil seçicilik özellikleri.....	17
2.2.4.1. Reaktant Şekil seğiciliği.....	17
2.2.4.2. Geğiş hali Şekil seğiciliği.....	18
2.2.4.3. Ürün Şekil seğiciliği.....	19
3. ELEKTROFİLİK AROMATİK İYOT SÜBSTİTÜSYONU.....	22
3.1. Aromatik Substratların Direkt Olarak İyotlanması.....	23
3.1.1. Oksitleyici ajanların varlığında aromatik substratların iyotlanması.....	23
3.1.1.1. Potasyum iyodür ve okson karışımı ile aromatik bileşiklerin oksi-iyodinasyonu.....	23
3.1.1.2. Periyodikasitdihidrat, konsantre sülfürikasit ve asetikasit varlığında aromatik substratların I ₂ ile iyotlanması.....	26
3.1.1.3. Bazı aromatik bileşiklerin ve heteroarenlerin orto-periyodikasit ve I ₂ varlığında mikrodalga destekli ve konvansiyonel olarak ısıtılmış iyotlama reaksiyonlarının karşılaştırılması.....	27
3.1.1.4. Kurşun (IV) asetat varlığında bazı aktive edilmiş aromatik bileşiklerden aromatik iyodürlerin sentezi.....	29
3.1.1.5. Sodyum periyodat ile aromatik bileşiklerin iyotlanması.....	30
3.1.1.6. Aktive ve deaktive edilmiş aromatik bileşiklerden krom(VI) oksit ile aromatik iyodürlerin sentezi.....	33
3.1.2. Lewis Katalizörlerinin Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması...35	

İÇİNDEKİLER(Devam)

Sayfa

3.1.2.1. Ag ⁺ tuzu ve I ₂ varlığında aromatik substratların iyotlanması.....	35
3.1.3. İyodonyum İyonu Veren Ajanlar İle Aromatik Substratların İyotlanması.....	35
3.1.3.1. N-iyodosüksinimid veya iyotmonoklorür ile aromatik substratların iyotlanması.....	35
3.1.4. Zeolitlerin Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması.....	37
3.1.4.1. CuY zeoliti ile alkilbenzenlerin bölgeşimli iyotlanması.....	37
3.1.4.2. Kx zeoliti ile aromatik bileşiklerin oksiiyodinasyonu.....	39
3.2. Aromatik Substratların İndirekt Olarak İyotlanması.....	39
3.2.1. Sandmeyer yöntemi ile aromatik bileşiklerin iyotlanması.....	39
3.2.2. Aromatik organocivalardan aromatik iyodürlerin sentezi.....	41
4. ÇALIŞMANIN AMACI.....	43
5. DENEYSEL BÖLÜM.....	45
5.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasallar	45
5.2. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması.....	45
5.3. Fenolik Schiff Bazları ve İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazları Serisinde İsimlendirme.....	46
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	49
6.1. Schiff Bazlarının Hazırlanması.....	49
6.1.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) sentezi.....	49
6.1.2. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) sentezi.....	50
6.1.3. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) sentezi.....	52
6.1.4. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) sentezi.....	53

İÇİNDEKİLER(Devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2. Schiff Bazlarının DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	54
6.2.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) DMSO- H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	54
6.2.2. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) DMSO- H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	56
6.2.3. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) DMSO- H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	57
6.2.4. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) DMSO- H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	59
6.3. Benzen Ve Türevlerinin DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	61
6.3.1. Benzen'in (10) DMSO-H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	61
6.3.2. Nitrobenzen'in (11) DMSO-H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	61
6.3.3. Fenol'ün (12) DMSO-H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	61
6.3.4. Anilin'in (13) DMSO-H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	62
6.3.5. Toluen'in (14) DMSO-H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	65
6.3.6. 1-Naftol'ün (15) DMSO-H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	65
6.3.7. 2-Naftol'ün (16) DMSO-H ⁺ katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	67
6.4. Schiff Bazlarının Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	68
6.4.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	68
6.4.2. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	69
6.4.3. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	69
6.4.4. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I ₂ ile reaksiyonu.....	69

İÇİNDEKİLER(Devam)

	<u>Sayfa</u>
6.5. Benzen Ve Türevlerinin Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde	
I ₂ İle Reaksiyonu.....	69
6.5.1. Benzen'in (10) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde	
I ₂ ile reaksiyonu.....	69
6.5.2. Nitrobenzen'in (11) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde	
I ₂ ile reaksiyonu.....	70
6.5.3. Fenol'ün (12) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde	
I ₂ ile reaksiyonu.....	70
6.5.4. Anilin'in (13) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde	
I ₂ ile reaksiyonu.....	70
6.5.5. Toluen'in (14) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde	
I ₂ ile reaksiyonu.....	71
6.5.6. 1-Naftol'ün (15) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde	
I ₂ ile reaksiyonu.....	71
6.5.7. 2-Naftol'ün (16) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde	
I ₂ ile reaksiyonu.....	71
7. TARTIŞMA.....	146
7.1. Atomik Yük Hesaplamaları.....	146
7.1.1. İyotsuz atomik yük hesaplamaları.....	147
7.1.2. İyotlu atomik yük hesaplamaları.....	173
7.1.3. Termodinamik hesaplamalar.....	185
7.2. Fenolik Schiff Bazlarının (2, 3, 4, 5) DMSO-H ⁺	
Katalizörlüğünde I ₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyonu	
Ve Kimyasal Analiz, Kütle, IR, UV, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının	
Tartışması.....	193

İÇİNDEKİLER(Devam)

Sayfa

7.3. Fenolik Schiff Bazlarının (2, 3, 4, 5) Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde I ₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsüonu Ve Kimyasal Analiz, Kütle, IR, UV, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Tartışması.....	203
7.4. Benzen Ve Türevlerinin (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16) DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsüonu Ve Kütle, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Tartışması.....	204
7.5. Benzen Ve Türevlerinin (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16) Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde I ₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsüonu Ve Kütle, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Tartışması..	213
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	217
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	224

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyon Mekanizması.....	1
Şekil 2.1. Zeolit Yapılar.....	9
Şekil 2.2a. Klinoptilolit Mineralinin SEM Görüntüleri.....	13
Şekil 2.2b. Klinoptilolit Mineralinin Şematik Görünümleri.....	14
Şekil 2.3. Reaktant Şekil Seçiciliği.....	18
Şekil 2.4. Sınırlı Geçiş Hali Şekil Seçiciliği.....	19
Şekil 2.5. Reaktant ve Ürün Şekil Seçiciliği.....	20
Şekil 6.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) IR Spektrumu (KBr).....	72
Şekil 6.2. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) UV Spektrumu (EtOH).....	73
Şekil 6.3. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃)	74
Şekil 6.3a. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	75
Şekil 6.4. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) ¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	76
Şekil 6.5. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) IR Spektrumu(KBr).....	77
Şekil 6.6. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) UV Spektrumu(EtOH).....	78
Şekil 6.7. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	79
Şekil 6.7a. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	80
Şekil 6.8. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.9. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) IR Spektrumu(KBr).....	82
Şekil 6.10. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) UV Spektrumu(EtOH).....	83
Şekil 6.11. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	84
Şekil 6.11a. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	85
Şekil 6.12. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	86
Şekil 6.13. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) IR Spektrumu(KBr).....	87
Şekil 6.14. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) UV Spektrumu(EtOH).....	88
Şekil 6.15. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	89
Şekil 6.15a. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	90
Şekil 6.16. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	91
Şekil 6.17. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) Kütle Spektrumu.....	92
Şekil 6.18. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) IR Spektrumu(KBr).....	93
Şekil 6.19. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) UV Spektrumu(EtOH).....	94
Şekil 6.20. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃)....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

Şekil 6.20a. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	96
Şekil 6.21. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) ¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃)...	97
Şekil 6.22. 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (7) Kütle Spektrumu.....	98
Şekil 6.23. 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (7) IR Spektrumu(KBr).....	99
Şekil 6.24. 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (7) UV Spektrumu(EtOH).....	100
Şekil 6.25. 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (7) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	101
Şekil 6.25a. 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (7) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	102
Şekil 6.26. 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (7) ¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	103
Şekil 6.27. 2-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (8) Kütle Spektrumu.....	104
Şekil 6.28. 2-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (8) IR Spektrumu(KBr).....	105

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.29. 2-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (8)	
UV Spektrumu(EtOH).....	106
Şekil 6.30. 2-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (8)	
¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	107
Şekil 6.30a. 2-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (8)	
¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	108
Şekil 6.31. 2-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (8)	
¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	109
Şekil 6.32. 2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (9)	
Kütle Spektrumu.....	110
Şekil 6.33. 2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (9)	
IR Spektrumu(KBr).....	111
Şekil 6.34. 2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (9)	
UV Spektrumu(EtOH).....	112
Şekil 6.35. 2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (9)	
¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	113
Şekil 6.35a. 2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (9)	
¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	114
Şekil 6.36. 2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (9)	
¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	115

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

Şekil 6.37. 1,3-diiyodo-5-(4'-iyodofenoksi)benzen'in (17) Kütle Spektrumu.....	116
Şekil 6.38. 1,3-diiyodo-5-(4'-iyodofenoksi)benzen'in (17) IR Spektrumu(KBr).....	117
Şekil 6.39. 1,3-diiyodo-5-(4'-iyodofenoksi)benzen'in (17) UV Spektrumu(EtOH)....	118
Şekil 6.40. 1,3-diiyodo-5-(4'-iyodofenoksi)benzen'in (17) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	119
Şekil 6.40a. 1,3-diiyodo-5-(4'-iyodofenoksi)benzen'in (17) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	120
Şekil 6.41. 1,3-diiyodo-5-(4'-iyodofenoksi)benzen'in (17) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	121
Şekil 6.42. 4-iyodoanilin'in (18) Kütle Spektrumu.....	122
Şekil 6.43. 4-iyodoanilin'in (18) IR Spektrumu(KBr).....	123
Şekil 6.44. 4-iyodoanilin'in (18) UV Spektrumu(EtOH).....	124
Şekil 6.45. 4-iyodoanilin'in (18) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	125
Şekil 6.45a. 4-iyodoanilin'in (18) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	126
Şekil 6.46. 4-iyodoanilin'in (18) ¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	127
Şekil 6.47. 2-iyodoanilin'in (19) Kütle Spektrumu.....	128
Şekil 6.48. 2-iyodoanilin'in (19) IR Spektrumu(KBr).....	129
Şekil 6.49. 2-iyodoanilin'in (19) UV Spektrumu(EtOH).....	130
Şekil 6.50. 2-iyodoanilin'in (19) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	131

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

Şekil 6.50a. 2-iyodoanilin'in (19) ^1H -NMR Spektrumu(CDCl_3) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	132
Şekil 6.51. 2-iyodoanilin'in (19) ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3).....	133
Şekil 6.52. 4-iyodo-3-metil-1-naftol'ün (20) Kütle Spektrumu.....	134
Şekil 6.53. 4-iyodo-3-metil-1-naftol'ün (20) IR Spektrumu(KBr).....	135
Şekil 6.54. 4-iyodo-3-metil-1-naftol'ün (20) UV Spektrumu(EtOH).....	136
Şekil 6.55. 4-iyodo-3-metil-1-naftol'ün (20) ^1H -NMR Spektrumu(CDCl_3).....	137
Şekil 6.55a. 4-iyodo-3-metil-1-naftol'ün (20) ^1H -NMR Spektrumu(CDCl_3) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	138
Şekil 6.56. 4-iyodo-3-metil-1-naftol'ün (20) ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3).....	139
Şekil 6.57. 1-iyodo-2-naftol'ün (21) Kütle Spektrumu.....	140
Şekil 6.58. 1-iyodo-2-naftol'ün (21) IR Spektrumu(KBr).....	141
Şekil 6.59. 1-iyodo-2-naftol'ün (21) UV Spektrumu(EtOH).....	142
Şekil 6.60. 1-iyodo-2-naftol'ün (21) ^1H -NMR Spektrumu(CDCl_3).....	143
Şekil 6.60a. 1-iyodo-2-naftol'ün (21) ^1H -NMR Spektrumu(CDCl_3) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	144
Şekil 6.61. 1-iyodo-2-naftol'ün (21) ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3).....	145
Şekil 7.1. Teorik Hesaplamalar.....	146
Şekil 8.1. Fenolik Schiff Bazlarının DMSO- H^+ Katalizörlüğünde I_2 İle Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsüyonu Mekanizması.....	220

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)**Sayfa**

Şekil 8.2. Zeolit Katalizörlüğünde Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsünu	
Mekanizması.....	222

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyonları.....	3
Çizelge 2.1. Bazı Zeolitler Ve Özellikleri.....	9
Çizelge 2.2. Kloro benzenin H-ZSM-5 zeolitiyle metilasyonundan elde edilen p-izomer oranları.....	21
Çizelge 3.1. KI / okson karışımı ile aromatik bileşiklerin oksiiyodinasyonu.....	25
Çizelge 3.2. Bazı aromatik bileşiklerin ve heteroarenlerin orto-periyodikasit ve I ₂ varlığında mikrodalga destekli ve konvansiyonel olarak ısıtılmış iyotlama reaksiyonlarının karşılaştırılması.....	29
Çizelge 7.1. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -OH) atomik yükleri.....	150
Çizelge 7.2. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -CH ₃) atomik yükleri.....	153
Çizelge 7.3. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -Cl) atomik yükleri.....	156
Çizelge 7.4. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -NO ₂) atomik yükleri.....	159
Çizelge 7.5. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -OH ve R= 2', 3', 4'-OCH ₃) atomik yükleri.....	163
Çizelge 7.6. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -CH ₃ ve R= 2', 3', 4'-OCH ₃) atomik yükleri.....	166
Çizelge 7.7. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -Cl ve R= 2', 3', 4'-OCH ₃) atomik yükleri.....	169
Çizelge 7.8. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -NO ₂ ve R= 2', 3', 4'-OCH ₃) atomik yükleri.....	172

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 7.9. 2-((feniliminometil)fenol'ün iyotlu atomik yükleri.....	176
Çizelge 7.10. N-(2-metilbenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.....	177
Çizelge 7.11. N-(2-klorobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.....	178
Çizelge 7.12. N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.....	179
Çizelge 7.13. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) iyotlu atomik yükleri.....	182
Çizelge 7.14. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) iyotlu atomik yükleri.....	183
Çizelge 7.15. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) iyotlu atomik yükleri.....	184
Çizelge 7.16. İstemli Değişmenin Ölçütü.....	185
Çizelge 7.17. ΔG° Büyüklüğünün önemi (298 K).....	186
Çizelge 7.18. İyot Süstitüe 2-((fenilimino)metil)fenol'ün termodinamik hesaplamaları.....	188
Çizelge 7.19. İyot Süstitüe N-(2-klorobenziliden)benzamin'in termodinamik hesaplamaları.....	188
Çizelge 7.20. İyot Süstitüe N-(2-metilbenziliden)benzamin'in termodinamik hesaplamaları.....	189
Çizelge 7.21. İyot Süstitüe N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in termodinamik hesaplamaları.....	190
Çizelge 7.22. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) termodinamik hesaplamaları.....	190

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 7.23. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) termodinamik hesaplamaları.....	191
Çizelge 7.24. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) termodinamik hesaplamaları.....	191
Çizelge 7.25. Fenolik Schiff bazlarının elektrofilik aromatik iyotlama yöntemlerinde verim karşılaştırması.....	203
Çizelge 7.26. Benzen ve türevlerinin elektrofilik aromatik iyotlama yöntemlerinde verim karşılaştırması.....	214
Çizelge 7.27. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9) ¹ H-NMR Spektrum Verileri.....	215
Çizelge 7.28. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9) ¹³ C-NMR Spektrum Verileri.....	216

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
λ	Dalga Boyu (nm)
δ	Kimyasal Kayma (ppm)
T	Sıcaklık ($^{\circ}$ C)
σ	Sigma
t	Zaman (dk)
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
abs	Absorbans
dk	Dakika
DMSO	Dimetilsülfoksit
d	Doublet
E ⁺	Elektrofil
H	Entalpi
S	Entropi
e.n.	Erime Noktası
X	Fenil halkasına bağlı süstitüent
R _n	Fenil halkasına bağlı süstitüent
R	Gaz Sabiti
Δ G	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)

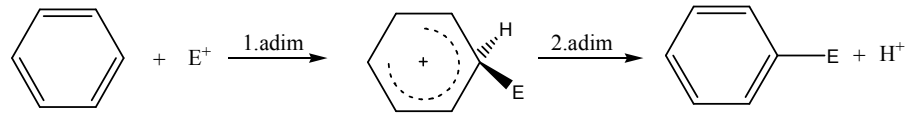
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
o-	Orto
p-	Para
PM3	Parametric method number 3 (parametre)
-I()	Parantez İçindeki Sayı İyodun Bağlı Olduğu Karbonun Numarası
¹ H-NMR	Proton-Nükleer Magnetik Rezonans
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre
cm ⁻¹	1/Santimetre
s	Singlet
ΔG°	Standart Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH°	Standart Oluşum Entalpisi
ΔS°	Standart Oluşum Entropisi
Kd	Termodinamiksel Denge Sabiti
t	Triplet
U.V	Ultraviyole

1. ELEKTROFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI

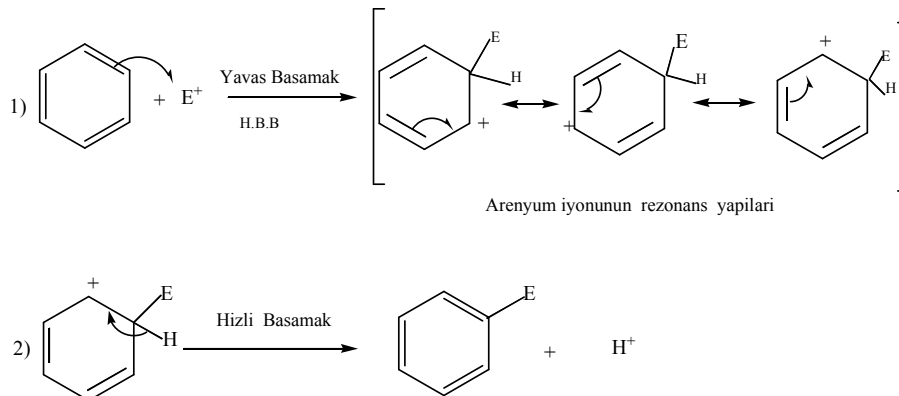
1.1.Giriş

Elektrofilik aromatik sübstütüsyon reaksiyonlarının çoğu, genellikle 0-50 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir. Bunun yanında tepkime koşulları, benzen halkasına bağlı olan sübstütüente göre, daha ılımlı ya da daha şiddetli olabilir. İstenildiği zaman tepkime koşulları halkaya birden fazla sübstütüent bağlamak için ayarlanabilir (Hart H., 1998).

Elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri için aşağıdaki genel eşitlik yazılabilir.



Bu reaksiyonlar, iki basamakta gerçekleşen karmaşık reaksiyonlardır. Reaksiyonlara ilişkin mekanizma şekil 1.1'de, benzen örneği üzerinden genel bir şekilde gösterilmiştir (Solomon, 1997).



Şekil 1.1. Elektrofilik Aromatik Sübstütüsyon Reaksiyon Mekanizması

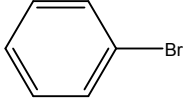
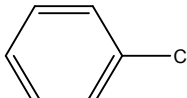
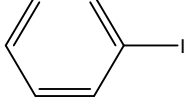
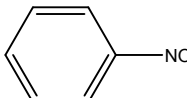
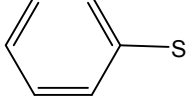
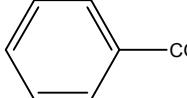
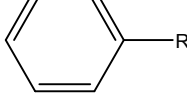
Elektrofil, benzen halkasındaki π - bağlarından iki elektronu kullanarak halkadaki karbon atomlarının biriyle, bir sigma bağı oluşturacak şekilde bağlanır. Elektrofilin bağlandığı bu karbon sp^3 melezleşmiş duruma gelir. Benzen halkası, elektrofile karşı elektron verici, yani nükleofil olarak davranır. Oluşan karbokasyon benzenonyum (arenyum) iyonudur ve bu pozitif yük elektrofilin bağlı olduğu sp^3 karbonuna göre diğer orto- ve para- karbonlarına rezonans ile delokalize olur (Solomon, 1997).

Bir benzenonyum (arenyum) iyonu allillik 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. Yerdeğiştirme 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; Fessenden Joan S., 1992).

1.2. Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyon Türleri

Çizelge1.1. Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonları.

Reaksiyon	Katalizör	Elektrofil	Ürün
Bromlama	$\text{Br}_2 / \text{FeBr}_3$	Br^+	
Klorlama	$\text{Cl}_2 / \text{FeCl}_3$	Cl^+	
İyotlama	$\text{I}_2 / \text{CuCl}_2$	I^+	
Nitrolama	$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$	NO_2^+	
Sülfolama	$\text{SO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$	SO_3^+	
Açilleme	$\text{RCOCl} / \text{AlCl}_3$	RCO^+	
Alkilleme	$\text{R-Cl} / \text{AlCl}_3$	R^+	

1.2.1. Halojenleme

Klor ya da bromun aromatik halkaya bağlanması katalizör olarak demir halojenür kullanıldığında ($\text{Cl}_2+\text{FeCl}_3$ veya $\text{Br}_2+\text{FeBr}_3$) 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. 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 (March J., 1977).

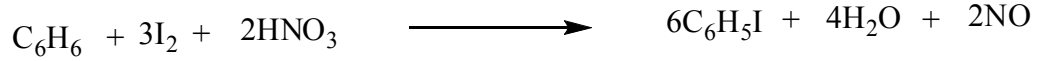
Aromatik hidrokarbonlardan türeyen bir değerlikli radikallerin genel adı aril olduğundan, aromatik halkaya bağlı bir tek halojen atomu içerenlere aril halojenürler denir (March J., 1977).

1.3.1. 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 ile reaksiyonundan klorobenzen veya bromobenzen elde edilir.

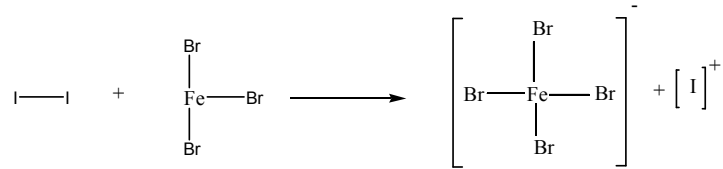
Florun benzene etkisi çok şiddetli olduğundan ve reaksiyon kontrol edilemeyeceğinden, bu yöntemle florobenzen elde edilemez, bu amaçla aromatik diazonyum tuzlarının reaksiyonundan faydalanılır. İyodobenzen de sözü edilen katalizörler yanında benzenin iyot ile reaksiyonundan elde edilemez, fakat benzenin iyot ve nitrik asit ile ısıtılması, yüksek bir verimle iyodobenzen oluşturur (Morrison R.T., Boyd R.N., 1973).



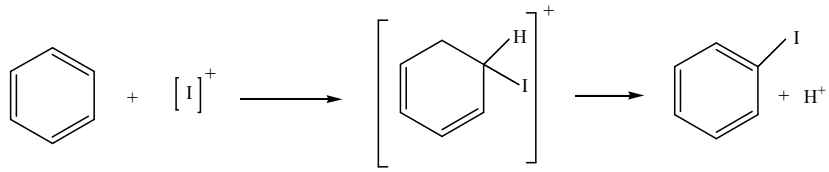
Doğrudan halojenlendirmede kullanılan halojenin yarısının halkaya bağlanmasına ve yarısının hidrojen halojenüre dönüşmesine karşın, bu reaksiyonda kullanılan iyodun tümü aromatik halka ile sübstitüsyon yapar (Fessenden Joan S., 1992).

1.3.2. Aromatik halojenlemenin 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, elektrofilik 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 (Morrison R.T., Boyd R.N., 1973).



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



Az reaktif olan benzen molekülü, reaksiyon için bir katalizörün varlığını gerektirir. Halkada etkinleştirici bir grup içeren benzen türevlerinde katalizöre gerek kalmaz (Morrison R.T., Boyd R.N., 1973).

2. ZEOLİTLER

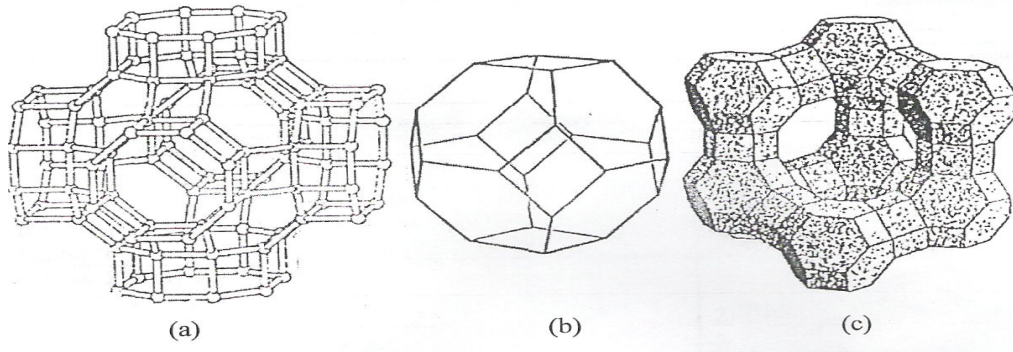
“Zeolit” kelime olarak “kaynayan taş” anlamındadır ve ilk olarak İsveçli minerolog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeniyle bu isim verilmiştir (Gottardi G., ve Galli E., 1985).

Zeolitler bir mineral grup ismi olup, sanayi hammaddeleri içinde “Endüstriyel hammadde” olarak değerlendirilirler. Bilinen 48 doğal minerali vardır. Bunlardan en önemlileri klinoptilolit, şabazit ve analsimdir. Ayrıca 150’yi aşkın sentetik minerali de mevcuttur (Mumpton F.A., 1986).

Minerologlar, zeolit kristallerini ikiyüzyıl boyunca yerbilimleri açısından önemli olmayan volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitlerle ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A. Domour tarafından yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858 yılında E. Erchorn tarafından gerçekleştirilen iyon değişim özelliklerinin incelenmesidir (Yörükoğulları E., 1997).

Endüstriyel alanda önemli bir kullanım alanına sahip olan zeolitlerin volkanik kayaların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması nedeniyle, bilim adamları yapay zeolit üretme metotlarını bulmaya çalışmışlardır. İlk olarak sentezleme çalışmaları İngiltere’de Barrer ve A.B.D.’de ise Union Carbide firması tarafından başlatılmıştır (Yörükoğulları E., 1997; İzci E., 1995).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 tetraederleridir (Grim R.E., 1953). Si ve Al tetraederlerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikrogözenekler mikropencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur (Ünalı T., 1995 ; Orhun Ö., 1994).



Şekil 2.1. Zeolit Yapılar

- a) Silika ve Alümina Dörtüzlülerinin Oluşturduğu Kesik Kübik Dörtüzlü Çatısının Stereoskopik Görünümü (Gottardi G., ve Galli E., 1985),
- b) Sadece Dörtüzlü Merkezlerini Birleştirerek Elde Edilen Kesik Kübik Dörtüzlü Yapı (Mumpton F.A., 1986),
- c) Kesik Kübik Dörtüzlülerin Birleşmesi İle Meydana Gelen Fojasit Yapı (Meier W.M., 1968).

Çizelge 2.1. Bazı Zeolitler Ve Özellikleri

Zeolit	Gözenek Boyutları (Å)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mol oranları
Doğal Zeolitler		
Klinoptilolit	(4.4x7.2), (4.1x4.7)	8.5-10
Şabazit	(3.6x3.7)	3.2-6.0
Erionit	(3.6x5.2)	5.8-7.5
Mordenit	(6.7x7.0)	8.2-10
Yapay Zeolitler		
KA	3	2
NaA	4	2
CaA	5	2
X	7.4	2-3
Y	7.4	3-6
Omega	7	6-8
ZSM-5	(5.4x5.6)	30

Zeolitlerin aluminosilikat anyon çatısında tutulan katyonların, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yer değişimine olanak sağlaması özelliği, yoğun bir biçimde incelenmektedir. İyon değişimi yoluyla katyonların girişinden, ana zeolitin gözenek çapının değiştirilmesinde yararlanıldığı zeolit modifikasyonu oldukça ilgi çekmektedir.

Doğal zeolitlerin oluşumu hakkında çeşitli görüşler ileri sürülmüştür. 1950 yılına kadar zeolitlerin volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucu oluştuğu savunuluyordu. Daha sonra zeolitler, düşük dereceli başkalaşım ve genç yaşlı tortul kayaçların oluşumundan sonra aluminosilikatların gözenek suyu ile tepkimesinden oluşurlar. Volkanik camların çoğu, doğal zeolitlerin oluşumu için gerekli aluminosilikat ortamlarıdır (Ünalı T., 1995 ; Orhun Ö., 1997).

2.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler morfolojik karakteristik özelliklerine göre (Barrer R.M., 1978; Olson D.H., 1984; Meier W.M., 1968), kristal yapılarına göre (Barrer R.M., 1982; Meier W.M., 1968), kimyasal bileşimlerine göre (Barrer R.M., 1982), gözenek çaplarına göre (Barrer R.M., 1982) ve doğal oluşumlarına göre (Olson D.H., 1984; Barrer R.M., 1982) sınıflandırılmıştır.

Doğal Oluşumlarına Göre:

- | | |
|--------------|------------------|
| 1. Natrolit | 6. Mordenit |
| 2. Analsim | 7. Klinoptilolit |
| 3. Filipsit | 8. Stilbit |
| 4. Şabazit | 9. Erionit |
| 5. Höylandit | 10. Ferrierit |

Kimyasal Bileşimlerine Göre:

- | | | |
|--------------------------------|--------------|----------------------|
| Düşük silika içeren zeolitler; | Si/Al= 1-1.5 | (Sodalit, A X) |
| Orta silika içeren zeolitler; | Si/Al= 2-5.0 | (L, Mordenit, Omega) |

Yüksek silika içeren zeolitler; Si/Al= 10 ve üzeri (ZSM-5, EU-1)
 Çok yüksek silika içeren zeolitler; Si/Al= 1000- ∞ (Silikalit-1, Silikalit-2)

Gözenek Büyüklüğüne Göre:

Küçük gözenekli zeolitler;	2-4.5 Å	(Eriyonit)
Orta gözenekli zeolitler;	4.5-6.3 Å	(ZSM-5)
Büyük gözenekli zeolitler;	6.6-8 Å	(Y, Beta, ZSM-12, L)
Çok büyük gözenekli zeolitler;	~12 Å	(VPI-5, JDF-20)

2.1.1. Bazı önemli doğal zeolitler

a) Natrolit: $\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].16\text{H}_2\text{O}$

(Si, Al) O_4 dörtyüzlülerinden oluşan dörtlü halka serbest uçlar paylaşarak başka bir (Si O_4) veya (Al O_4) dörtyüzlüsü ile diğer bir halkaya bağlanır. Böylece C eksenine paralel sürekli bir zincir oluşur. Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu 2.23 g/cm³ ve Si/Al oranı 1.44-1.58 arasındadır. Sodyumca zengin bir yapıya sahip olmasına rağmen bazen yapısında Ca⁺² ve K⁺ iyonları bulunabilir. Kristal özgül ağırlığı 1.76 g/cm³ olup sekiz halkalı kanalların genişliği 2.6x3.9 Å'dur. Adsorblayabileceği en büyük molekül amonyak (NH₃) molekülüdür. Toplam boşluk hacmi %22, kinetik çapı $\sigma=2.6$ Å'dur (Dyer A., 1988; Tsitsishvili G.V., 1992).

b) Analsim: $\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$

Cam parlaklığında olup renksiz ve genellikle kristal biçiminde bir mineraldir. Kristal sistemi kübik olup küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde oluşur. Analsimin % 14.1'ini Na₂O, %23.2'sini Al₂O₃, %54.5'ini SiO₂ ve %8.2'sini H₂O oluşturur. Sertliği 5-5.5, yoğunluğu 2.25 g/cm³ ve kırılma indisi 1.48-1.49 dur. Kristal özgül ağırlığı 1.85 g/cm³ olan analsimin kanal genişliği 2.6 Å Si/Al oranı 1.63 dür. Kalsiyumca zengin analsim dehidratlandığında oda sıcaklığında metan, etan, argon ve azot gibi molekülleri kolay adsorplar (Gottardi G., ve Galli E., 1985; Dyer A., 1988).

c) Filipsit: (Ca, K₂, Na₂)₅ [(AlO₂)₁₀(SiO₂)₂₂].20H₂O

Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu 2.15 g/cm³ olan filipsit türünün Si/Al oranı 1.7-2.4 arasındadır. Toplam boşluk hacmi %30 olup kristal özgül ağırlığı 1.58 g/cm³'dür. Kristal yapısı 200 °C'nin üzerinde bozulabilir. Adsorblayabileceği en büyük molekül su (H₂O) molekülüdür. Kinetik çapı $\sigma=2.6 \text{ \AA}$, toplam boşluk hacmi %30'dur (Dyer A., 1988; Tsitsishvili G.V., 1992).

d) Şabazit; Ca₂ [(AlO₂)₄(SiO₂)₈].13H₂O

Kristal sistemi rombohedraldir. Sertliği 4-5 yoğunluğu 2.05-2.10 g/cm³, sekiz halkalı kanal genişliği 3.7x4.2 Å ve altı halkalı kanal genişliği 2.6 Å'dur. Kristal boşluğu %47, Si/Al oranı 1.6-3 arasındadır. Isıya oldukça dayanıklı bir zeolit mineralidir. %47 SiO₂, %20 Al₂O₃, %5 CaO, %7 N₂O ve %21 H₂O'dan oluşur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahiptir. Genelde Ca⁺² iyonları içeren yapı, bazen Na⁺ ve K⁺ iyonları içerebilir (Gottardi G., ve Galli E., 1985).

e) Höylandit; Ca [(AlO₂)₈(SiO₂)₂₈].24H₂O

Höylandit'in kristal yapısı monoklinik sekiz halkalı genişliği 4.0x5.5 Å'dur. On halkalı yapıda bu değer 4.4x7.2 Å'a çıkar. Sertliği 3.5-4, yoğunluğu 2.18-2.2 g/cm³ dür. Camsı bir görünümü vardır. Renksiz veya sarı,kırmızı renklerde olabilir. %9.2 CaO, %16.8 Al₂O₃, %59.2 SiO₂, %14.8 H₂O'nun bileşiminden oluşur. H₂O molekülleri bakımından zengin olan mineralde otuz mola kadar çıkabilir. Kristal özgül ağırlığı 1.69 g/cm³, kinetik çapı $\sigma = 2.6 \text{ \AA}$ 'dur. Eğer 130 °C'de dehidratlanırsa, adsorblayabileceği en büyük molekül amonyak (NH₃)'dır.

Höylandit zeolit olarak ilk defa tanımlanan bir mineraldir. Doğada çok geniş bir alana dağılmış zeolit grubudur. Birçok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli

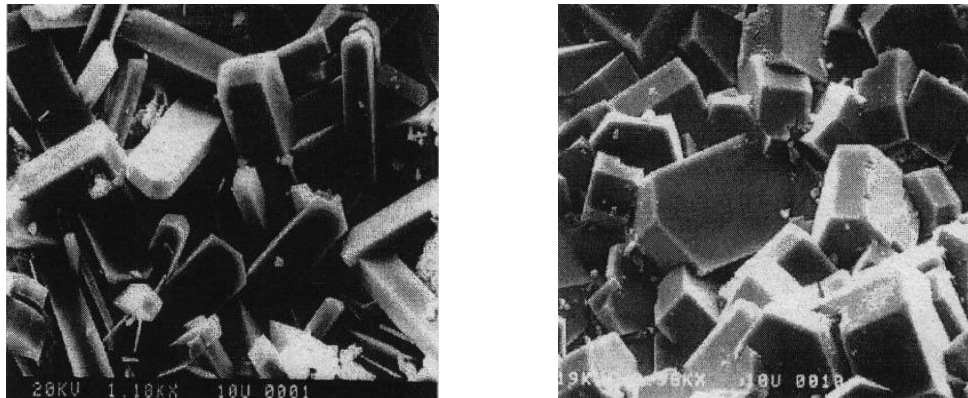
özelliklere sahip olması araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır (Tsitsishvili G.V., 1992).

f) Klinoptilolit; (Na, K, Ca)₂₋₃ Al₃ (Al,Si)₂ Si₁₃ O₃₆.12H₂O

Kıısaca klino olarak da bilinen klinoptilolit doğal zeolitlerden dünyada rezerv olarak en çok bulunan ve teknolojik özellikleri en iyi olanlardan biridir. Ayrıca su, yağ ve gaz emme kapasitesi oldukça yüksektir.

Camsı inci gibi parlaklığa sahip olan klinoptilolit kristal sistemi monoklinik 2/m, sertliği 3.5 -4 (yüzeyde daha yumuşak) dür. Kristal özgül ağırlığı 2.2 g/cm³ (çok hafif)'dir. Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi renklerde olabilir.

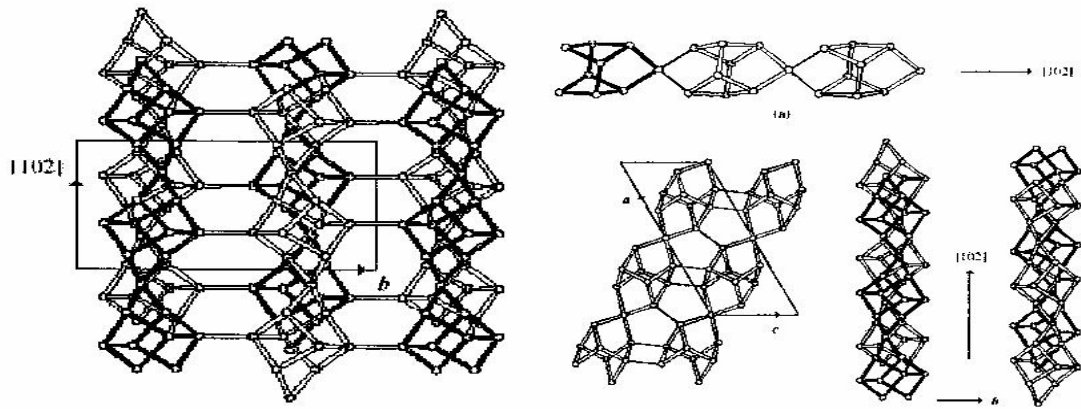
Klinoptilolit volkanik kayalar içinde basalt, rilyolit ve andesit şeklinde oluşmaktadır. Derin denizlerde değişik bir şekil olan filipsit şeklindedir. Latince eğik hafif taş anlamına gelen klinoptilolit monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir (Barrer R.M., 1964,1968).



Şekil 2.2a. Klinoptilolit Mineralinin SEM Görüntüleri

Zeolitlerde SiO₂/Al₂O₃ veya Si/Al oranı o zeolitin ısıya karşı dayanıklılığının bir göstergesidir. Klinoptilolit Si/Al oranı 5.3'den büyük olduğundan dolayı yüksek ısıya

dayanıklıdır. Örneğin klinoptilolit kristal yapısını 700 °C'ye kadar koruyabilir. Oysa ki klinoptilolite çok benzeyen Si/Al oranı 2.7'den küçük olan höylandit 230 °C'de höylandit B olarak isimlendirilen bir faza dönüşür ve 350 °C'de ise tamamen amorflaşır. Bu yüzden klinoptilolit endüstride yaygın kullanım alanı vardır (Mumpton F.A., 1960; Barrer R.M., 1982).



Şekil 2.2b. Klinoptilolit Mineralinin Şematik Görünümleri

2.2. Zeolitlerin Özellikleri

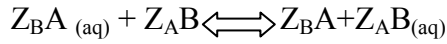
2.2.1. İyon değiştirme özellikleri

Katyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından iyonlarını kolaylıkla değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilirler.

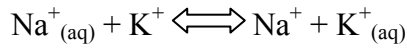
Zeolitlerin iyon değişimi, bir çözelti veya eriyikteki iyonlarla zeolitin alümino silikat yapısındaki katyonların yer değişimi olayıdır. Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar çözelti ile temas girdiklerinde çözültideki iyonlarla yer değiştirirler. Bu değişim sonucunda zeolitlerin gözenek çapları ayarlanabilir. Örneğin, Zeolit A'nın gözenek çapı yaklaşık 5Å dur. Zeolit A'nın sodyum katyonuyla iyon değişimi yapması durumunda sodyum katyonları pencere yakınlarında yer alırlar ve pencereleri bir ölçüde kapatarak pencere boyutunu 4 Å'a indirirler. Eğer zeolit A'da sodyum iyonları daha

büyük çaplı potasyum iyonlarıyla yer değişimi yaparsa, pencere çapı da küçülerek yaklaşık 3 Å'a inecektir (Cremers A., 1977).

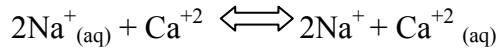
Genel olarak katyon değişimi,



şeklinde olup, A ve B : zeolitteki katyonları, A ve B: çözeltildeki katyonları, Z_A ve Z_B ise: A ve B katyonlarının değerliğini gösterir. Sistemde katyon değişimi olmadan önce A katyonu çözeltilde, B katyonu ise zeolitte bulunmaktadır. İyon değişiminden sonra ise çözeltildeki A katyonu zeolite, zeolitteki B katyonu ise çözeltilde geçmektedir. Her ikisi de tek değerlikli olan iki iyonun iyon değişimi,



Biri tek değerlikli, diğeri ise iki değerlikli iki iyonun değişimi,



şeklindedir (Cremers A., 1977).

2.2.2. Adsorpsiyon özellikleri

Zeolitler, düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu durum toplam hacimlerinin %50' sini boşlukların ve toplam yüzey alanlarının yaklaşık %90'ını geniş iç yüzey alanları (1000 m²/g) oluşturmasıyla açıklanabilir. Ayrıca uniform gözenek boyutları ve seçicilik özelliği nedeniyle diğer ticari adsorplayıcılar (aktif alüminyum silikajel, aktif karbon) arasında en önemli yeri tutmaktadır. Silikajel ve aktif karbon gibi adsorplayıcıların gözenek boyutları 10 Å ile 100 Å gibi çok geniş aralıkta değişirken zeolit kristal yapısına bağlı olarak 3 Å ile 10 Å arasında tek bir kanal çapına sahiptir (Ülkü S., ve Turgut F., 1991).

Zeolitlerin başka bir önemli özellikleri de diğer absorplayıcılara kıyasla adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla fazla değişmemesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır (Mumpton F.A., 1986).

Zeolitlerde pencere çapları zeolitin ve içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3-13Å arasında değişir. Bu boyutlar bir çok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Zeolitler tek düze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliğinden dolayı “Moleküler Elek” adı verilmiştir (Mumpton F.A., 1986).

2.2.3. Katalitik özellikleri

Zeolitler, asit-baz, asit, baz, yükseltgenme-indirgenme ve polifonksiyonel reaksiyonlarda kullanılan homojen ve heterojen katalizörler arasında en avantajlı olanıdır. Heterojen katalizör olarak en cazip özellikleri; mikrogözenekli yapısı, iç alanı genişliği, yüksek ısı kararlılığının olması eşdeğer katalizörlere göre yüksek aktiviteye sahip olmasını sağlar.

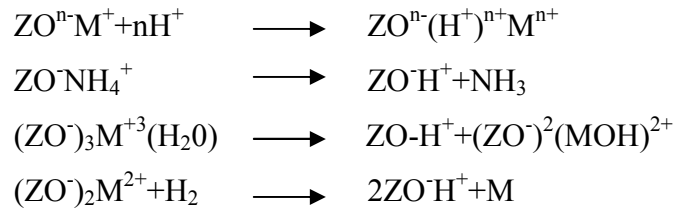
Zeolitlerle katalizlenmiş organik reaksiyonların sınıflandırılması Hölderich ve arkadaşları (1986) tarafından yapılmıştır.

Yapılan sınıflandırmaya göre;

- Arenlerin substitüsyon reaksiyonları
- Alifatik bileşiklerin substitüsyon reaksiyonları

- Alifatiklerin izomerizasyonu
- Eliminasyon ve katılma reaksiyonları
- Hidrojenin reaksiyonları
- Oksidasyon reaksiyonları
- Kondensasyon reaksiyonları

şeklindedir. Yukarıdaki reaksiyonlar zeolitlerin Brønsted asitliğine göre gerçekleşir. Bu reaksiyonlar: asidik ortamda iyon yer değişimi ile, amonyum iyonlarının yer değişimi ve bunu takiben amonyak çıkışı ile aktivasyon basamağı çok değerlikli katyonların hidratize suyunun hidrolizi ile, düşük değerlikli katyonların hidrojen indirgenmesi ile desteklenir. Reaksiyonlar genel olarak şöyle gösterilebilir.



Reaksiyonlarda; ZO^- anyonik zeolit örgüsünü, M bir metal veya katyonu ifade etmektedir (Hölderich W., 1986).

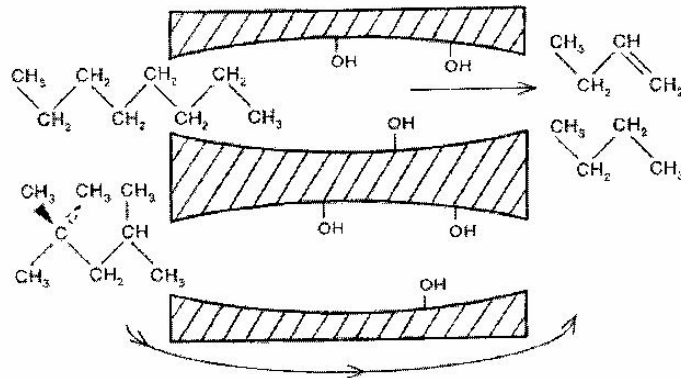
2.2.4. Şekil seçicilik özellikleri

2.2.4.1. Reaktant şekil seçiciliği

Katalizöre en az iki reaktant eklendiğinde, reaktant şekil seçiciliği genelde bütün zeolit katalizlenmiş reaksiyonlarda gözlenir. Bu olay için tek ön koşul reaktant moleküllerinin zeolit gözeneklerinin ayırt edebileceği kadar küçük olmasıdır (Olson D.H., 1984).

Reaktant şekil seçiciliği ayırma işleminde ve reaktant karışımından sadece bir reaktantın seçiminde önemlidir. Alkenlerin peroksitle veya metal kompleksi üzerinde iyodosilbenzen’le Y-tipi zeolit katalizörlüğünde oksitlenmesi iyi bir örnektir.

Kütle transfer etkilerinde hem reaktant hem de ürünün şekil seçicilik özelliği vardır. Örneğin n-oktan ve 2,2,4-trimetilpentanın krakingini inceleyelim. Bu durum katalitik dönüşüm ile moleküler elek etkisinin dönüşümü şeklinde açıklanabilir. 2,2,4-trimetilpentan çok kalabalık grup içermektedir. Zeolitin gözeneklerine giremez. Bu nedenle bu moleküler katalitik olarak gözenek içindeki aktif bölgelere ulaşamaz. Bu moleküller zeolit kristalinin dış yüzeyinde lokalize olmuş katalitik bölgelerde reaksiyona girebilir. Tersine n-oktan katalitik olarak gözenek içindeki aktif bölgelere ulaşabilir. Yani dallanmamış alifatik bileşikler göre daha tercihli reaksiyona girerler (Chen N.Y., 1987).



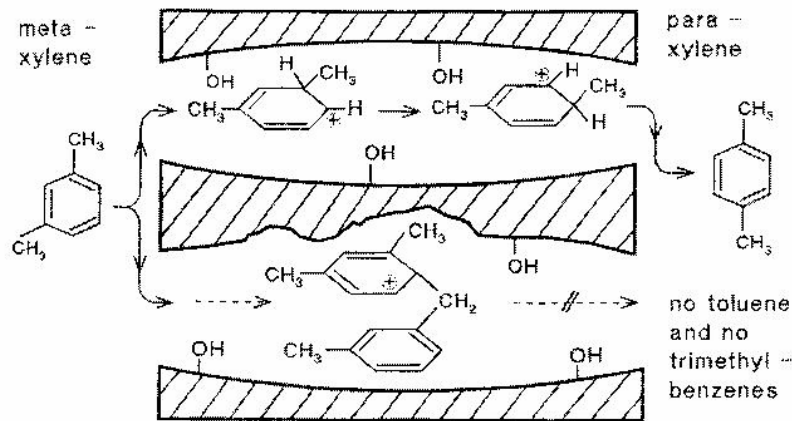
Şekil 2.3. Reaktant Şekil Seçiciliği

2.2.4.2. Geçiş hali şekil seçiciliği

Asit katalizörü ile sekonder izomerleşme reaksiyonu olduğunda geçiş hali seçiciliğini ürün hali seçiciliğinden ayırmak oldukça güçtür. İkiside para izomer oluşumu tercih eder. Ancak düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün seçiciliği olmaz. Bu koşullarda sıvı fazlı Friedel-Craft alkilasyonuna rastlanır. Büyük

gözenekli zeolitlerin (Y ve L gibi) düşük seçiciliği vardır. Örgünün yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oranı deaktivasyonu önlemeli ve seçiciliği yüksek olarak korumalıdır (Csicsery S.M., 1971).

Engellenmiş geçiş hali şekil seçiciliği kavramı ilk defa Csicsery tarafından bulunmuştur (Csicsery S.M., 1971). Tipik örnek aşağıdaki şekil 2.4.'de gösterilmiştir. Asit bölgesinin etkisi ile o-, m-, p-ksilen ve ayrıca trans alkilizasyonu ile toluene ve trimetilbenzen izomerlerinin birisine dönüşür. Trans alkilleme bimoleküler reaksiyonda ve kalabalık geçiş halleri ve ara ürünlerden oluşur. Uygun gözenekli zeolitle monomoleküler reaksiyon için geçiş halleri ve ara ürünlerin yerleşebileceği kadar yer olabilir. Ancak bimoleküler reaksiyonların geçiş halleri ve ara ürünler için yer yoktur. Net etki son reaksiyonun tamamen yok olmasıdır. Zeolit HZSM-5 katalizörünün gözenek geometrisi trimetil benzenlerin ve toluenin trans alkillemeyle oluşumunu yok eder (Olson D.H., 1984).



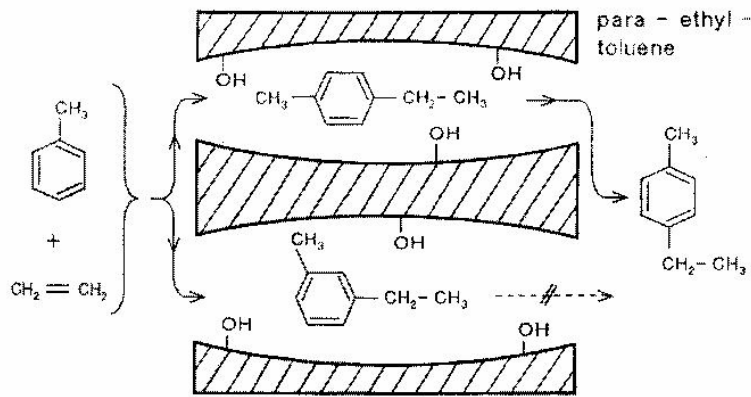
Şekil 2.4. Sınırlı Geçiş Hali Şekil Seçiciliği

2.2.4.3. Ürün şekil seçiciliği

Ürünler arasında izomerleşme ve difüzyonla ilgili farklılık şekil seçiciliği için ön koşuldur. İkisi de para izomeri tercih ettiği için ürün ve geçiş hali seçiciliğini ayırt etmek zordur. İki şekil seçiciliği de genelde farklı kristal büyüklükleri kullanılarak ayırt

edilebilir. Ürün seçiciliğinin etkisi oluşumundan sonra zeolitten kurtulacak ürünün alacağı yola bağlıdır. Bu şekil seçicilik kristal büyüklüğü artırılarak yapılabilir. Kristal büyüklüğünü arttırarak iç yüzeyle karşılaştığında dış yüzeydeki bölgelerin oranı azalır. Sonuçta dış yüzeydeki seçici olmayan reaksiyon sayısı da azalır (Munson R.A., 1976).

Toluenin asit katalizlenmiş etillenmesi tipik bir örnektir. Ürün şekil seçiciliği reaktant şekil seçiciliğinin tersi gibi görünebilir. Reaktantın ikisi de zeolitlerin gözeneklerine girecek kadar küçüktür. Ancak olası ürünlerden (orto-, meta-, para-) sadece birisi para-izomeri gözenekten kaçacak kadar küçüktür. Diğer iki izomer ise kristal içi boşluklarda veya kanalların kesiştiği yerlerde bulunur ve gözeneklerinden kaçamaz. Bu gözenekte kalan bileşikler katalitik olarak p-etiltoluene izomerleşebilir ve gözenekten çıkabilirler (Şekil 2.5), verim %99'dur. Bu izomer poliparametil stiren üretiminde önemli bir ara ürün olup diğer polistirene çevirmelerden daha üstündür (Olson D.H., 1984).



Şekil 2.5. Reaktant ve Ürün Şekil Seçiciliği

Ürün seçicilik kavramı kalabalık gruplu izomerlerin oluşmamasını sağlar. Böylece katalizör çok fazla deaktive olmaz. Deaktivasyon sadece zeolit boşlukları veya geniş gözenekler içerdiğinde ve geçiş hali seçiciliği olduğunda gerçekleşir. Bu koşullarda kalabalık grup zeolitte kalır.

Süstitüe arenlerin elektrofilik süstitüsyonun da para seçicilik (regioselectivity) büyük zeolit kristalleri kullanılarak gerçekleştirilir. Kalabalık gruplu p-izomeri, o-izomerinden daha hızlı difüzlenir. Tipik örnek; gaz fazında kloro benzenin H-ZSM-5 katalizörlüğünde metilasyonudur. H-ZSM-5 zeolitinin kristal büyüklüğü sistematik olarak arttırıldığında p-klortoluen izomerinin oranının arttığı çizelge 2.2’de verilmiştir (Chen N.Y., 1987).

Çizelge 2.2. Kloro benzenin H-ZSM-5 zeolitiyle metilasyonundan elde edilen p-izomer oranları.

Kristal Büyüklüğü (μm)	2	3	7	10	12	220
p-seçicilik	57	57	59	62	66	90

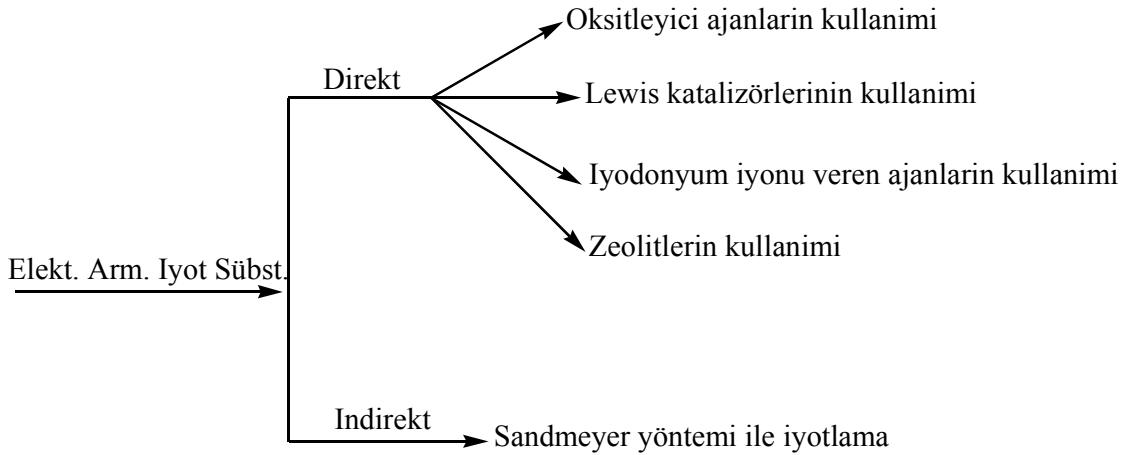
3. ELEKTROFİLİK AROMATİK İYOT SÜBSTİTÜSYONU

150 yıldan beri bilinmekte olan aromatik iyotlama reaksiyonları önemli elektrofilik sübstütüsyon reaksiyonları olup, iyotlu ürünler organik sentezlerde son derece yararlı ara maddelerdir (Sathiyapriya R., Joel Karunakaran R., 2006).

Aromatik halkaların iyotlanmasının özellikle ilaç sentezinde geniş bir uygulama alanına sahip olduğu rapor edilmiştir (Brazdil L.C., 1998).

Brom, klor ve iyot polarlanabilme özelliğinden dolayı daha elektrofilik hale getirilebilir. İyodun brom ve klor'a göre elektronegativitesi daha düşüktür. Bu nedenle organik substratların kolayca iyotlanması, moleküler iyot ile mümkün değildir. Elementel iyot aromatik sübstütüsyon reaksiyonlarına katılmadan önce bir oksitleyici ajan ile daha aktif hale getirilmelidir (Brazdil L.C., 1998; Merkushev E.B., 1984,1988).

Elektrofilik aromatik iyot sübstütüsyonu direkt ve indirekt olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir.



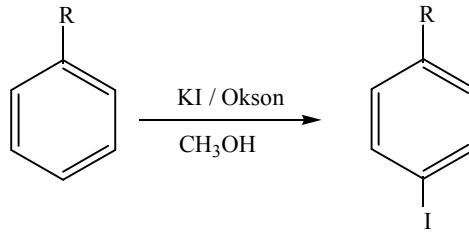
3.1. Aromatik Substratların Direkt Olarak İyotlanması

3.1.1. Oksitleyici ajanların varlığında aromatik substratların iyotlanması

3.1.1.1. Potasyum iyodür ve okson karışımı ile aromatik bileşiklerin oksiyodinyasyonu

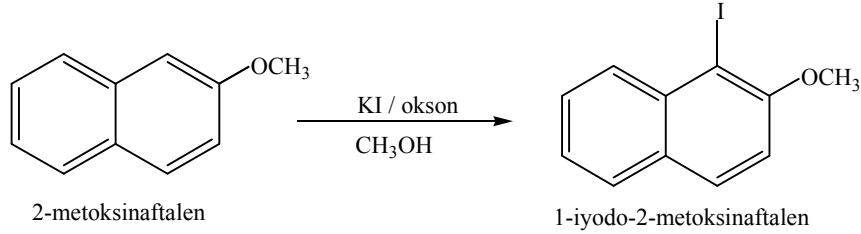
Elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunu gerçekleştirmek için iyot kaynağı olarak KI' ün kullanılması yüksek verimle iyotlanmış ürünler verir (Fanta P.E., 2002).

Oksi iyodinyasyon için dezavantajları ortadan kaldırmak için, oksidant olarak oksonun kullanımı incelenmiştir. Bu bağlamda aromatik bileşiklerin para seçici oksiyodinyasyonu için bu metod rapor edilmiştir (Fanta P.E., 2002).



Bu reaksiyonlar ılıman koşullar altında metanol içerisinde KI ve okson kullanılarak yüksek verimde ürün ile sonuçlanmıştır. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi aktive edilmiş aromatik bileşikler iyotlama için daha seçici olarak hareket ederler ve para süstitüe ürün yüzdesi daha fazladır. Bunun yanında deaktive edilmiş aromatik bileşiklerdeki elektron çekici gruplar halkanın iyotlanma oranını büyük ölçüde azaltırlar.

2-metoksinaftalenin, 1-iyodo-2-metoksinaftalenini oluşturduğu reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.

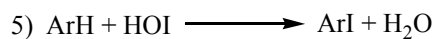
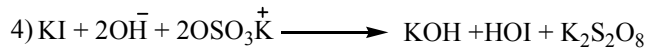
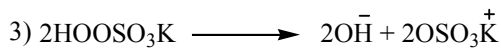
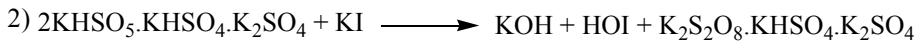


Aynı reaksiyon koşullarında nitrobenzen ve benzoik asit gibi daha az reaktif olan aromatik substratlar kullanıldığı zaman , iyotlamanın gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

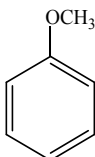
Reaksiyon ortamında solvent olarak karbontetraklorür, heksan, diklormetan ve asetonitril kullanılmış olmasına rağmen en iyi sonuç metanol ile elde edilmiştir. Oksidant olarak ise tert-bütilhidroperoksit, hidrojen peroksit ve moleküler O₂ kullanılmasına rağmen, oksonun süper bir oksidant olduğu rapor edilmiştir (Fanta P.E., 2002).

Reaksiyon ortamında yan zincirde iyotlanmış ürüne rastlanmamasının ve tamamen aromatik halkada gerçekleşmesinin nedeninin metanolün kullanılması olduğu rapor edilmiştir.

Bu yöntemde kullanılan okson ucuz bir oksidant olup potasyum peroksimonosülfat olarak bilinir (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄). Tepkimeye ilişkin mekanizma aşağıda genel bir şekilde ifade edilmektedir (Fanta P.E., 2002).



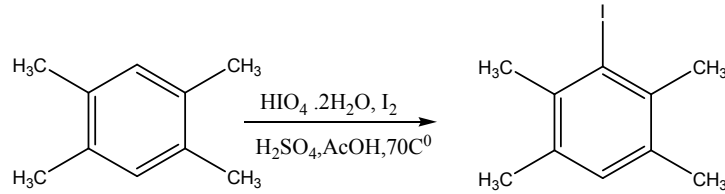
Çizelge 3.1. KI / okson karışımı ile aromatik bileşiklerin oksiyodasyonu

Substrat	Zaman(Saat)	Dönüşüm(%)	ÜRÜN(%)	
			Para	Orto
	24	99	96	3
	24	-	-	-
	24	94	70	24
	24	97	87	10
	24	78	49	29
	24	59	-	59
	24	-	-	-

3.1.1.2. Periyodikasitdihidrat, konsantre sülfürikasit ve asetikasit varlığında aromatik substratların I₂ ile iyotlanması

Polialkilbenzenlerin periyodikasitdihidrat, konsantre sülfürikasit ve asetikasit varlığında doğrudan moleküler iyot (I₂) ile iyotlanması ile mono-di ve triiyodo türevlerinin hazırlanmasının çok uygun bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Suzuki H., 1971).

Bir polialkilbenzen olan durenin bu yöntemle iyotlanması aşağıdaki gibidir:



Bu yöntemin bazı ılımlı aktive edilmiş heteroaromatik sistemlere uygulanabilir olduğu da bildirilmiştir. Bunun yanında reaksiyonun kuvvetli deaktive edici süstitüent grupları içeren bileşiklerde sonuç vermediği rapor edilmiştir (Suzuki H., Goto R., 1963).

İyododuren, durenin iyot ve civa (II) oksit , (Töhl A., 1892) ; sülfür iyodat ve nitrik asit, iyot ve çinko klorür, bakır (II) klorür ya da iyodoanisol ve sülfürik asit ile muamelesinden hazırlanmıştır (Töhl A., 1892).

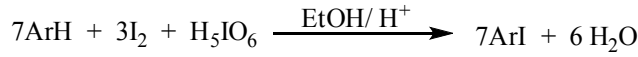
Daha kısa reaksiyon süresi ve daha fazla iyotlanmış saf ürün miktarı oksidant olarak kullanılan periyodikasitin kullanımı ile sağlanır. Tepkime esnasında iyot periyodikasit tarafından oksitlenir ve periyodikasit, iyot tarafından indirgenir. Reaksiyon sonunda yalnızca arzu edilen iyotlama ürünü ve su oluşumu gözlemlenmiştir (Fatiadi A.J., Pizey J.S., 1981).

Bu yöntem ile alkilbenzenlerin tetrayodo ve daha yüksek iyotlanmış türevlerinin hazırlanmasının zor olduğu ve diiyodo bileşikleri için sülfürik asit

varlığında Jacobsen reaksiyonunun tercih edildiği bildirilmiştir (Suzuki H., Goto R., 1963).

3.1.1.3. Bazı aromatik bileşiklerin ve heteroarenlerin orto-periyodikasit ve I₂ varlığında mikrodalga destekli ve konvansiyonel olarak ısıtılmış iyotlama reaksiyonlarının karşılaştırılması

Bazı aktive edilmiş arenlerin ve heteroarenlerin oksidatif iyotlama reaksiyonu mikrodalga ışını altında ve konvansiyonel ısıtma ile % 95'lik sıcak etanol içerisinde orto-periyodikasit ve I₂ varlığında gerçekleştirilmiştir (Sosnowski M., Skulski L., 2005).



Mikrodalga destekli reaksiyonların konvansiyonel yöntemle göre daha kısa sürede gerçekleştiği, aynı ürünlerin elde edildiği ve reaksiyon koşullarının daha temiz olduğu bildirilmiştir (Sosnowski M., Skulski L., Wolowik K., 2004).

Mikrodalga destekli organik sentezlerde çözücü kullanımı için patlama riski olmayan bir soğutucu sistem geliştirilmiştir. Bunun nedeni ise atmosfer basıncı altında çalışılması ve yanıcı organik maddelerin mikrodalga boşluğuna gidememesidir.

Böyle bir reflux sistemi (geri soğutucu) ile tek moda odaklanmış mikrodalga ışınının arilaminlerin (son derece aktif arenlerin) oksidatif iyotlama reaksiyonunu hızlandırdığı gözlemlenmiştir ve reaksiyonlar ürün miktarını ve reaksiyon süresini karşılaştırmak için konvansiyonel yöntemle de tekrarlanmıştır (Lindstroem P., Tierney J., Whathey B., Westman J., 2001).

İlk mikrodalga destekli reaksiyonlar çözücü olarak kloroform (CHCl₃) ve oksidant olarak üre- hidrojenperoksit (UHP) karışımı (Sosnowski, M., Skulski, L., 2002) ya da çözücü olarak metilenklorür (CH₂Cl₂) ve oksidant olarak orto-periyodikasit (H₅IO₆) karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Perreaux L., Loupy A., 2001).

Her iki durumda da birkaç arilaminin mikrodalga destekli oksidatif iyotlama reaksiyonlarının , konvansiyonel yöntem ile hemen hemen benzer verimde ürünler verdiği ancak mikrodalga destekli reaksiyonların daha kısa sürede tamamlandığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber daha az aktive edilmiş arenlerin bu deneysel koşullar altında hemen hemen hiç iyotlanamadığı rapor edilmiştir (Fatiadi A.J., 1974; Kraszkiwicz L., Sosnowski M., Skulski L., 2004).

2003 yılında İtalyan kimyacılar tarafından pirimidinonların ve pirimidinin N – iyodosüksinimit ve DMF karışımı ile yüksek verimde 5- iyodo türevlerini hazırlamak için doğrudan mikrodalga destekli iyotlama reaksiyonları rapor edilmiştir ve örnekler 3 dakika süreyle 200 W ‘ da mikrodalga fırınında ışınlanmıştır , halbuki aynı ürünler termal koşullar altında 70 °C de 360 dakikada elde edilmiştir (Paolini L., Petricci E., Corelli F., Botta M., 2003) .

Mikrodalga destekli reaksiyonların polimer bağlı pirimidinonlara uygulanması burada incelenmiştir.

2004 yılında Bogdal ve çalışma arkadaşları hidrojenperoksit ve hidrohalik asitlerin (HCl , HBr , HI) varlığında karbazol ve birkaç aromatik bileşiğin oksidatif klorlama , bromlama ve iyotlama reaksiyonları için mikrodalga ışınının etkili bir uygulamasını rapor etmişlerdir (Bogdal D., Lukasiwicz M., Pielichowski J., 2004) .

Çizelge 3.2. Bazı aromatik bileşiklerin ve heteroarenlerin orto-periyodikasit ve I₂ ile mikrodalga destekli ve konvansiyonel olarak ısıtılmış iyotlama reaksiyonlarının karşılaştırılması

ÜRÜN	Konvansiyonel metot			Mikrodalga ışıını		
	Zaman (dk)	Verim (%)	E.N. / Lit E.N (°C)	Zaman (dk)	Verim (%)	E.N. / Lit E.N (°C)
4-iyodo-1,3-dimetoksinaftalen	30	92	40-41 / 40-41	1	91	40-41 / 40-41
4-iyodofenetol	30	72	29-30 / 29-30	7	71	30-31 / 29-30
İyodomesitilen	30	89	30-31 / 30-31	7	85	30-31 / 30-31
4-iyodoasetanilid	30	86	183-184 / 182-184	5	82	182-184 / 182-184
4-iyodoanizol	30	89	50-51 / 51-52	5	86	50-51 / 51-52
4-iyodo-3-metilanzol	30	72	44-45 / 44-45	5	71	43-44 / 44-45
4-iyodo-1-metoksinaftalen	30	84	53-55 / 54-56	5	83	53-55 / 54-56
1-iyodo-2-metoksinaftalen	30	91	87-88 / 88-89	5	91	89-90 / 88-89
5-iyodourasil	45	82	277-278 / 276-277	10	81	278-279 / 276-277
5-iyodo-6-metilurasil	45	80	262-264 / 263-265	10	80	262-264 / 263-265
4-iyodopirazol	30	75	112-113 / 112-113	7	77	112-113 / 112-113
2-iyodoimidazol	45	72	191-192 / 192-194	10	72	191-192 / 192-194
2,5-diiyodotiyofen	60	62	40-41 / 40-41	10	64	40-41 / 40-41

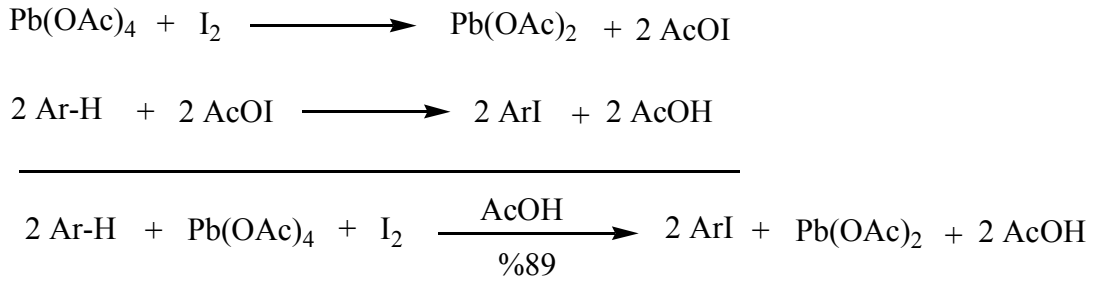
3.1.1.4. Kurşun (IV) asetat varlığında bazı aktive edilmiş aromatik bileşiklerden aromatik iyodürlerin sentezi

Bazı aktive edilmiş aromatik bileşiklerin PhR(R= H, F, Cl, Br, I, Me, CF₃) CF₃CO₂H içerisinde çözülmüş Pb(OAc)₄ ve I₂ ile reaksiyonundan % 85-90 verimle iyotlu ürünlerin oluştuğu Sovyet araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Krassowska B., Lulinski P., Skulski L., 1995).

Stokiyometrik oranlar Pb⁴⁺/ I₂ / Ar-H = 1:1:2 şeklinde uygulanmıştır. Bu reaksiyonlarda iyotlama ajanı olarak I₂'den I⁺ ve I³⁺ türlerinin oluşumu gözlenmiştir.

Son derece aktive edilmiş arenlerin ve heterosikliklerin oksidatif aromatik iyotlama reaksiyonları soğuk asetik asit içerisinde % 10'luk saf Pb(OAc)₄ varlığında gerçekleştirilmiştir (Krassowska B., Lulinski P., Skulski L., 1995).

Reaksiyona ilişkin stokiyometri aşağıda gösterilmiştir:



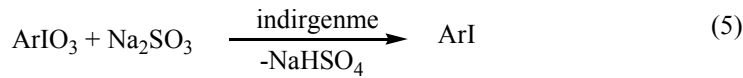
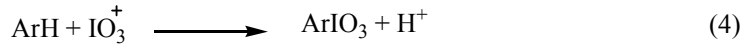
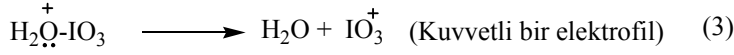
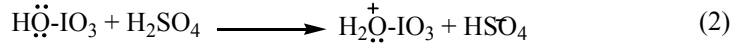
Bu yöntemle benzen, toluen, 1,3-ksilen ve daha az aktif olan arenlerin iyotlanamadığı rapor edilmiştir.

3.1.1.5. Sodyum periyodat ile aromatik bileşiklerin iyotlanması

Benzen, halobenzenler ve bazı deaktive edilmiş aromatik bileşiklerin susuz NaIO₄/ Asetik asit / Asetik anhidrit ve konsantre sülfürik asit karışımı ile % 27-88 oranında iyotlanmış ürünler verdiği rapor edilmiştir (Lulinski P., Skulski L., 2000).

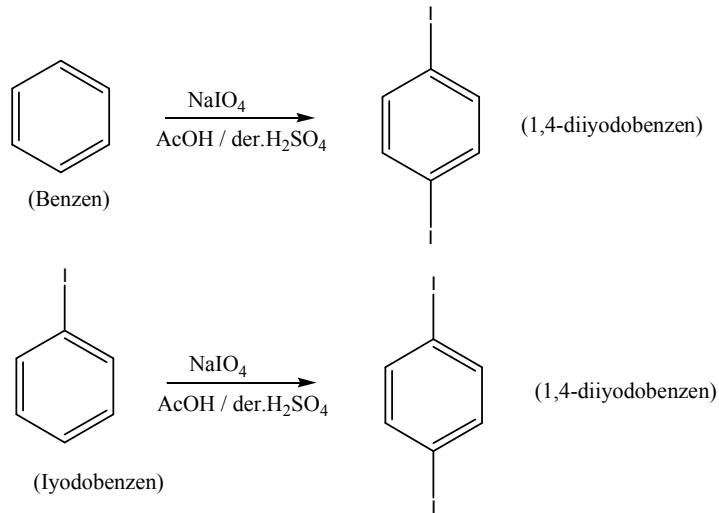
Ayrıca aromatik bileşiklerin iyotlanmasında bu yöntemin oldukça etkili bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Mattern D.L., 1983).

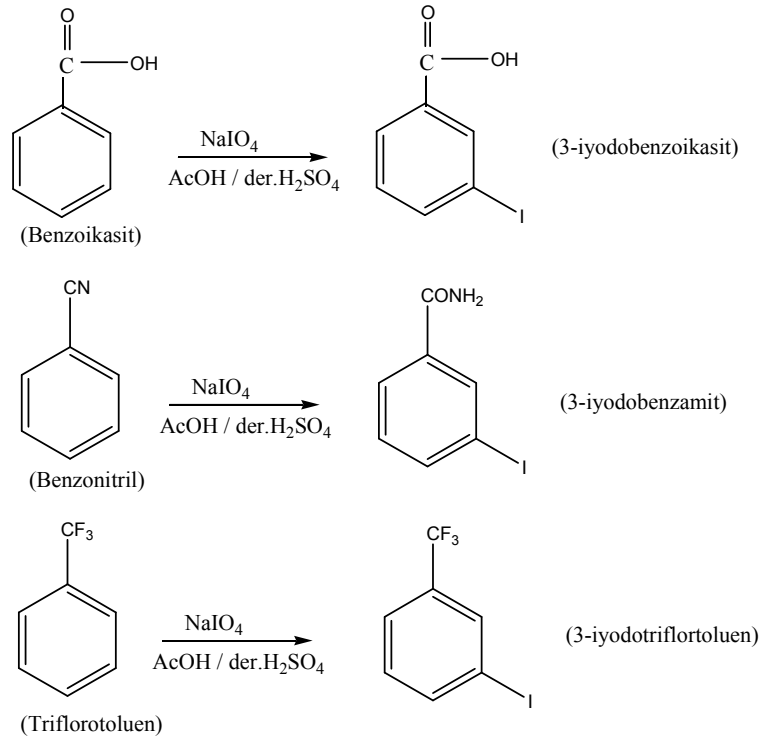
Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:



Aromatik iyotlamada kullanılan bu yöntemde, sodyumperiyodattan oluşan protonlanmış geçici meta-periyodikasitin (H_2OIO_3) sıcak ve kuvvetli asidik çözeltilerde iyi çözüldüğü ve başlangıç maddesinde kararlı bir C-I bağını oluşturmak için önemli bir iyotlama ajanı olduğu rapor edilmiştir (Lulinski P., Sosnowski M., Skulski L., 2005).

Reaksiyona ilişkin bazı tipik örnekler belirtildiği gibidir:





Periyodilarenleri (ArIO_3) sentezlemek için bir kaç girişimde bulunulmuştur fakat bu girişimler başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Willgerodt iyodilbenzeni (PhIO_2) perklorikasitin % 30'luk çözeltisinde periyodilbenzeni elde etmek için sıcak ortamda oksitlemiştir. Fakat onun yerine bazı beyaz renkli patlayıcı kristalleri elde etmiştir. Bu kristallerin aromatik iyodonyum tuzu $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{ClO}_4$ olduğu sanılmaktadır (Lulinski P., Sosnowski M., Skulski L., 2005).

Lewitt ve Iglesias derişik sülfürik asit içerisinde H_5IO_6 'nın soğuk çözeltisine benzen ilave ederek periyodilbenzeni elde etmeye çalışmışlardır. Fakat % 48 oranında periyodobenzen (C_6I_6) elde etmişlerdir. Konsantre H_2SO_4 teki H_5IO_6 'nın başlangıçtaki renksiz çözeltisinin renginin benzen ilave edildikten sonra ilk önce yeşile, daha sonra kırmızıya ve son olarak açık sarıya dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu değişimin nedeninin C_6I_6 nin aşamalı olarak çökmesi olduğu rapor edilmiştir. İlk oluşan yeşil renkli ara maddenin (ArIO_3) olduğu bildirilmiştir (Lewitt L .S., Iglesias R., 1982).

3.1.1.6. Aktive ve deaktive edilmiş aromatik bileşiklerden krom(VI) oksit ile aromatik iyodürlerin sentezi

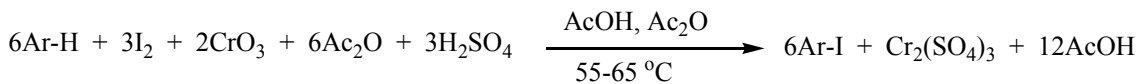
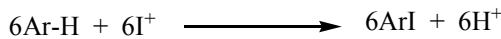
Sovyet kimyacılar tarafından krom(VI) oksit ve dört çeşit dikromat varlığında benzen ve toluenin H_2SO_4 içeren asetik asit ve CCl_4 karışımında I_2 ile oksidatif aromatik iyotlama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Lulinski P., Skulski L., 1997).

İyotlama reaksiyonlarında kullanılan dikromatların oksitleme aktivitesi aşağıda belirtildiği gibidir.

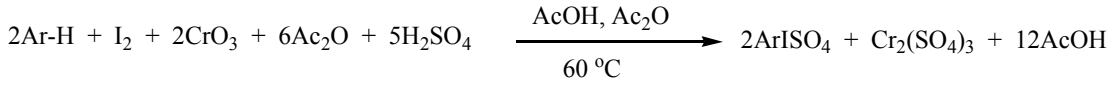
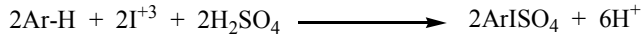
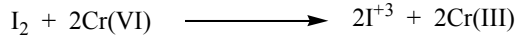


Benzoik asit ve nitrobenzenin iyotlama reaksiyonlarının başarısız oluşunun başlıca sebebinin, H_2SO_4 ile asitlendirilmiş su kullanılması olduğu düşünülmüştür. Suyun yüksek hidrasyon gücü nedeniyle inorganik ve organik oksidantların oksitleme aktivitesini azalttığı rapor edilmiştir. Ayrıca oksidantların aktivitesinin oksitleyici karışımın asitliği ile orantılı olarak arttığı da bildirilmiştir (Cainelli G., Cardillo G., 1984).

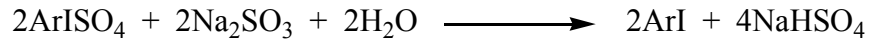
Benzen, halobenzenler ve aktive edilmiş arenler için reaksiyon mekanizması ve genel reaksiyon stokiyometrisi aşağıdaki gibidir:



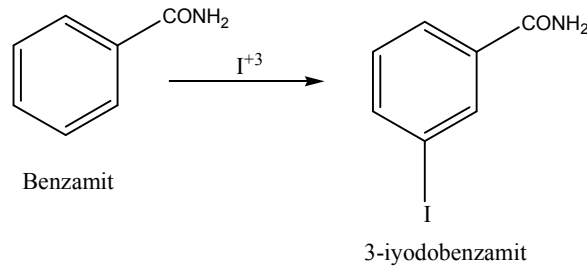
Deaktive edilmiş aromatik bileşiklerin iyotlama reaksiyonları, I^{+3} türleri varlığında benzer genel yaklaşım ile gerçekleştirilmiştir.



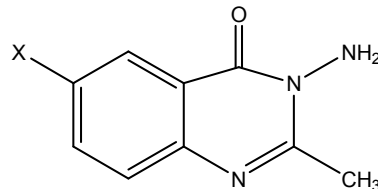
Organik iyot(III) aramaddesini içeren reaksiyon karışımına (ArISO₄), aşırı sulu Na₂SO₃ çözeltisi ilave edilerek iyodo arenlerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Cainelli G., Cardillo G., 1984).



Bu yöntemle benzamitten, 3-iyodobenzamit % 74 verimle elde edilmiştir.



Mudassar A. ve çalışma grubu amino-2-metilkinazolin-4(3H)-on' un ICl veya Br₂ ile asetik asitli ortamda, ılımlı koşullarda aromatik elektrofilik süstitüsyonunu gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir (Mudassar A. ve çalışma grubu, 2006).



X= I, Br

6-iyodo / bromo 3-amino-2-metilkinazolin-4 (3H) -on

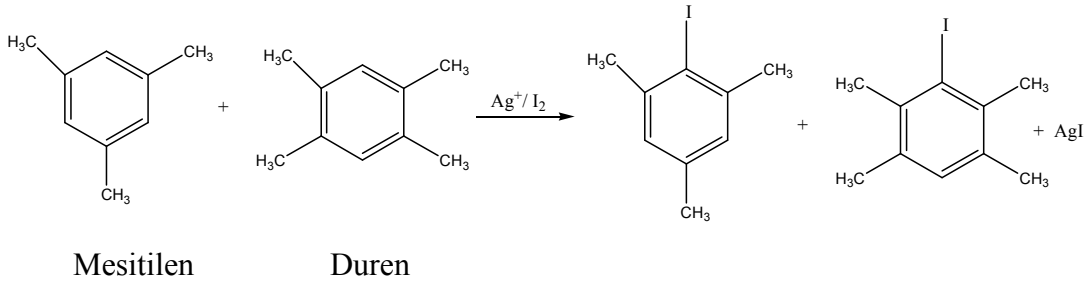
3.1.2. Lewis Katalizörlerinin Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması

3.1.2.1. Ag^+ tuzu ve I_2 varlığında aromatik substratların iyotlanması

İyodun aromatik bileşiklere karşı daha aktif hale getirilmesi, bir Lewis asidi ile iyot molekülünün polarize edilip güçlü bir iyot elektrofilinin oluşumu ile sağlanır (Galli C., 1990).

Bu yöntemde iyot, Ag^+ gibi Lewis asitlerinin varlığında polar hale getirilir.

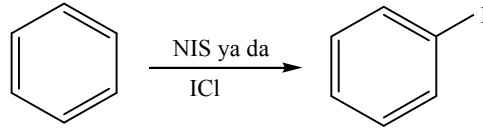
Mesitilen ve durenin iyotlama reaksiyonu aşağıda belirtildiği gibidir.



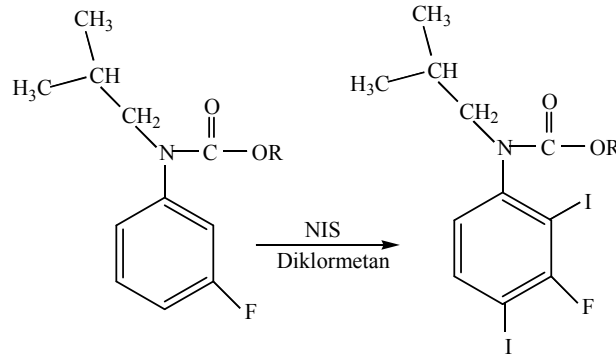
3.1.3. İyodonyum İyonu Veren Ajanlar İle Aromatik Substratların İyotlanması

3.1.3.1. N-iyodosüksinimid veya iyotmonoklorür ile aromatik substratların iyotlanması

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



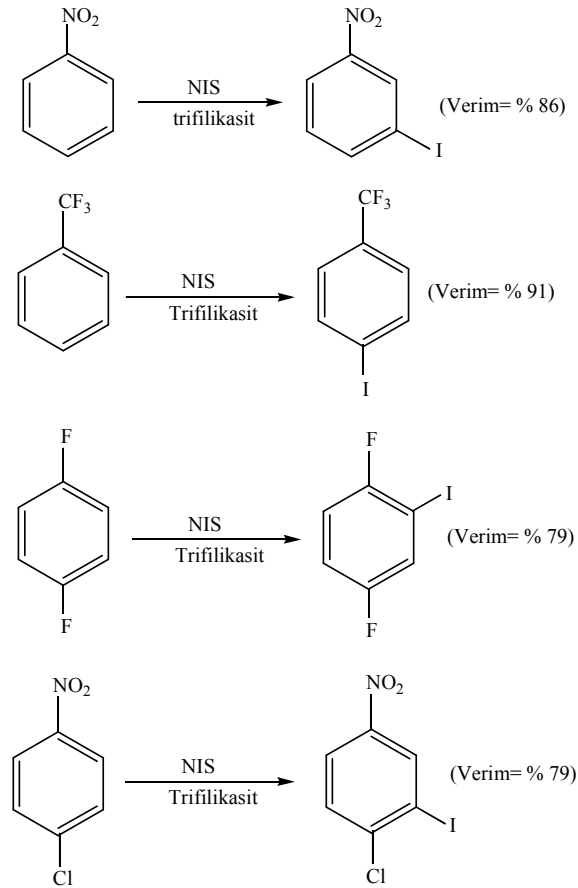
3-floroanilin-N-izobütüilkarbamatin NIS ile iyotlanma süresi 48 saatten daha fazla bir sürede gerçekleştirilmiştir. Bu istenmeyen durumdan dolayı daha verimli yöntemlere gereksinim duyulmuştur. Reaksiyon ortamına KCl ilave edilerek reaksiyon süresi 6 saatten daha az bir zamana indirgenmiş ve ürün miktarı 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 monoiyotlanmış ürün izole edilmiştir.

Ayrıca reaksiyon koşullarında anisol, p-ksilen ve anilinizobütüilkarbamatin %72-% 94 verimle monoiyotlanmış 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., 1990).

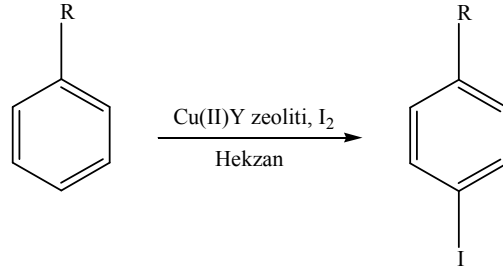


Asetofenon kullanıldığı zaman ise aromatik halkanın süstitüsüonu yerine, fenilaçıl iyodürün meydana geldiği bildirilmiştir. α -iyodo keton oluşumu kuvvetli asit varlığında, enolizasyon ve geçiş enolünün iyotlanması ile belirtilmiştir (Galli C., 1991).

3.1.4. Zeolitlerin Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması

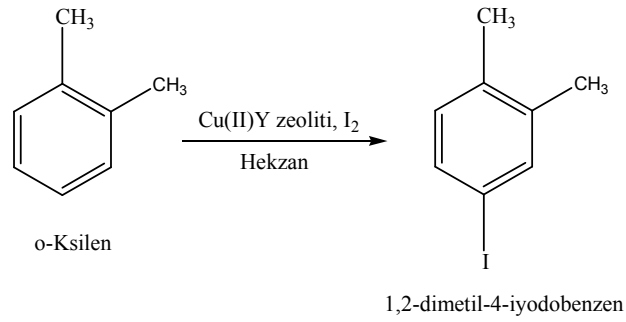
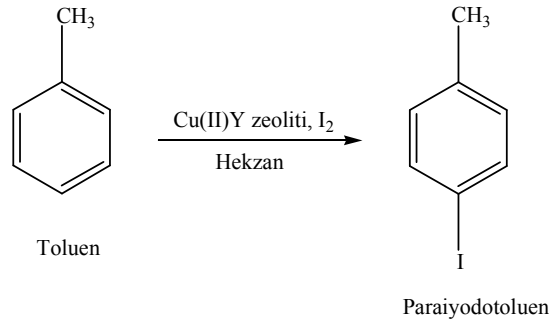
3.1.4.1. CuY zeoliti ile alkilbenzenlerin bölgeşimli iyotlanması

Alkilbenzenlerin hekzan içerisinde Cu(II)Y zeoliti varlığında moleküler iyot (I_2) ile iyotlama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.



Bu reaksiyonlarda I^+ elektrofilinin oluşumunun, zeolit molekülünün yapısında bulunan katyonlar vasıtasıyla gerçekleştiği bildirilmiştir (Baird W.C., Surridge J.H., 1970).

Bir alkilbenzen olan toluen ve o-ksilenin iyotlama reaksiyonları aşağıda belirtilen ürünleri vermiştir.



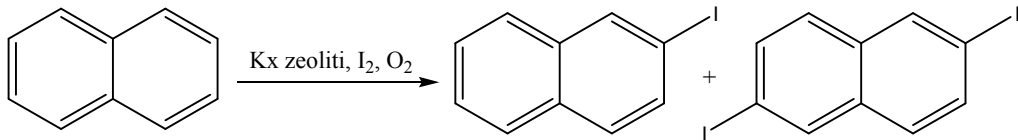
3.1.4.2. Kx zeoliti ile aromatik bileşiklerin oksiiyodinasyonu

Aromatik bileşikler, iyot (I_2) ve oksijen gaz fazında Kx zeoliti ile 225-350 °C'de iyodoaromatik bileşikleri ve suyu oluşturmak üzere reaksiyon vermiştir (Tustin G.C., Rule M., 1994).

Aromatik bileşik olarak naftalenin iyotlama reaksiyonlarında reaksiyon sıcaklığının 250 °C olarak belirlendiği ve katalitik oksiiyodinasyon sonucunda 2-iyodonaftalenin % 65 verimle elde edildiği rapor edilmiştir (Tustin G.C., Rule M., 1994).

Ayrıca reaksiyon karışımında % 10 1-iyodonaftalen, % 19 2,6-diiyodonaftalen, % 5 diğer diiyodonaftalen izomerleri ve % 1 triiyodonaftalen izomerleri bulunmuştur. Reaksiyon süresi artırıldığı zaman 2,6-diiyodonaftalenin oluşumunun azaldığı ve 2-iyodonaftalenin oluşumunun ise değişmediği rapor edilmiştir (Tustin G.C., Rule M., 1994).

Bu iyotlama reaksiyonları aşağıda belirtilmiştir:



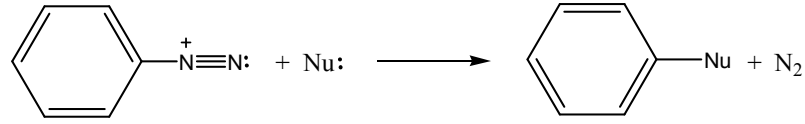
3.2. Aromatik Substratların İndirekt Olarak İyotlanması

3.2.1. Sandmeyer yöntemi ile aromatik bileşiklerin iyotlanması

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

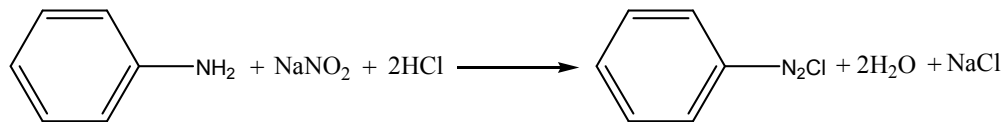
değiştirebildiğinden, diazonyum iyonları sentezlerde oldukça yararlıdır; diğer ürün ise azot gazıdır (Hart H., 1998).

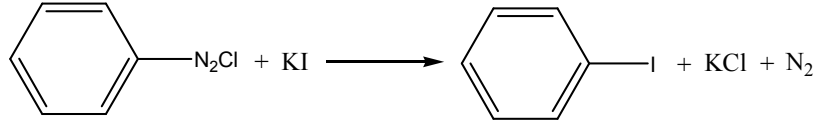


Diazonyum bileşiklerinin aril klorür, bromür, iyodür ya da siyanürlere dönüştürülmesi genellikle Cu(I) tuzları kullanılarak gerçekleştirilir ve Sandmeyer tepkimesi olarak bilinir. KI ile tepkime sonunda, doğrudan elektrofilik iyotlama ile elde edilmesi pek kolay olmayan aril iyodürler elde edilir. Benzer şekilde, doğrudan elektrofilik florlama da zordur bu nedenle aromatik florürler, diazonyum bileşikleri ve tetrafloroborik asitten (HBF₄) elde edilebilir. Aril klorürlerin ve bromürlerin eldesi elektrofilik 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, N₂'nin kolay ayrılabilen bir grup olmasından dolayı oldukça etkindir. Bu nedenle diazonyum grubu (-N₂⁺), I⁻ gibi bir çok nükleofille kolayca yer değiştirebilir. Yerdeğiştirme tepkimelerinin bazılarının radikalik mekanizma üzerinden gerçekleştiği sanılmaktadır. Diğer tepkimeler ise S_N1'e benzer mekanizma ile aril katyonu üzerinden yürümektedir.

Diazonyum yerdeğiştirmesi 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).





3.2.2. Aromatik organocivalardan aromatik iyodürlerin sentezi

Aromatik iyodürlerin indirekt olarak simetrik ve asimetrik aromatik organocivalardan sıcak sulu KI_3 veya asetonitril, DMF içerisinde I_2 varlığında elde edildiği bildirilmiştir (Skulski L., 1990-2000; Makarova L.G., 1970, 1971).

Aşağıda bu reaksiyonlara ilişkin örnekler verilmiştir:

1) 8-iyodokafein % 95 verimle, 8-(asetoksiciva)kafein ve 8,8'-civabis(kafein)'den sentezlenmiştir.

2) 5-iyodourasil sırasıyla % 60 ve % 93 verimle 1-asetil-5-(trifloroasetoksiciva)urasil ve 5,5'-civabis(urasil)'den sentezlenmiştir.

3) 2-iyodofuran % 60 verimle 2,2'-difurilciva'dan sentezlenmiştir.

4) 5-iyodo-1,3-dimetilurasil sırasıyla % 87.5 ve % 82.5 verimle 5-(asetoksiciva)-1,3-dimetilurasil ve 5,5'-civabis(1,3-dimetilurasil)'den sentezlenmiştir.

5) 5-iyodo-2,4-dimetoksipirimidin sırasıyla % 58 ve % 52 verimle 5-(asetoksiciva)-2,4-dimetoksipirimidin ve 5,5'-civabis(2,4-dimetoksipirimidin)'den sentezlenmiştir; ayrıca 5-iyodo-2,4-dimetoksipirimidin asit ile hidrolizi %69 verimle 5-iyodourasil vermiştir.

6) 6-iyodo-2,3-difenil-5-metoksibenzofuran %70 verimle 6-(asetoksiciva)-2,3-difenil-5-metoksibenzofuran ve 6,6'-civabis(2,3-difenil-5-metoksibenzofuran)'dan sentezlenmiştir.

7) İyodobenzen %59 verimle (klorciva)benzen' den ve 8-iyodokafein %65 verimle 8-(klorciva)kafein'den sentezlenmiştir.

Ayrıca iki simetrik organociva kullanılarak, siyanür iyodürün (ICN) sıcak etanoldeki çözeltisi ile aşağıdaki bileşikler sentezlenmiştir (Skulski L., 1990-2000).

8) 8-iyodokafein % 90 verimle 8,8'-civabis(kafein)'den sentezlenmiştir.

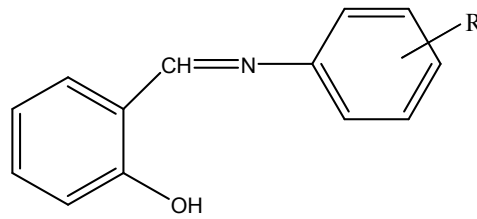
9) İyodobenzen % 72 verimle difenilciva'dan sentezlenmiştir (Skulski L., 1990-2000).

4. ÇALIŞMANIN AMACI

Nükleofilik özelliği 2-hidroksibenzaldehit Schiff bazlarından zayıf olan Naftolik Schiff bazları DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile 100 °C' de 8 saat refluks edilerek reaksiyona sokulduğunda iyodun Naftolik Schiff bazlarındaki fenil halkasına bağlandığı anlaşılmıştır (Özöğüt D., 1998 ; Karakoç N., 2002).

Bu çalışmada, 2-hidroksibenzaldehit'in anilin ve 2'-, 3'-, 4'-OCH₃ süstitüe anilinler ile reaksiyonundan elde edilen fenolik Schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde ve ayrıca doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarında, Schiff bazlarındaki A ve B halkalarında iyodun hangi karbona süstitüe olacağı MOPAC kimyasal hesaplama programında PM3 parametresi kullanılarak teorik atomik yük ve termodinamik hesaplamalarla araştırılmak istendi.

Çalışmamızda, 2-hidroksibenzaldehit Schiff bazları (fenolik Schiff bazları) (2-5) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde ve ayrıca doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile iyotlama reaksiyonuna tabi tutularak amaçladığımız sentez yöntemimizi genişletmek, verim karşılaştırması ve stereoseçicilik araştırılmak istendi.



A Halkası

B Halkası

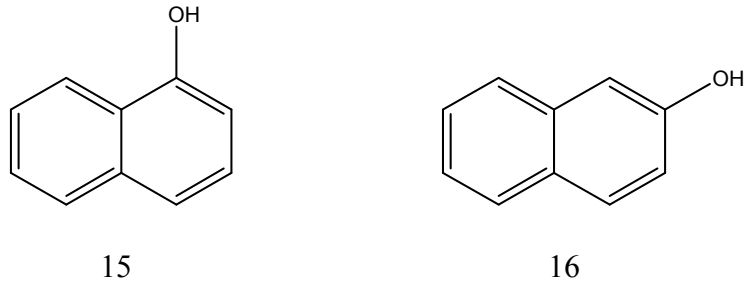
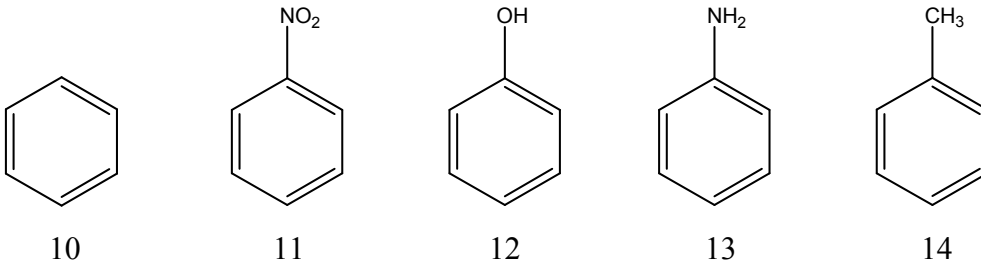
(2) R= H

(3) R= 2'-OCH₃

(4) R= 3'-OCH₃

(5) R= 4'-OCH₃

Ayrıca bu çalışmada, benzen ve türevlerinin DMSO-H⁺ katalizörlüğünde ve doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarını gerçekleştirerek; sentez yöntemimizi genişletmek, verim karşılaştırması ve stereoseçicilik araştırılmak istendi.



5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasallar

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

5.2. 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, Perkin Elmer 100 FT-IR Spectrometer (Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü), Bruker FT-IR Tensor 27 (Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) cihazları ile alınmıştır.

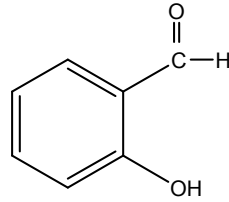
¹H ve ¹³C-NMR spektrumları, Bruker AVANCE-DRX-400 NMR (Tübitak – ATAL) cihazı ile alınmıştır.

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

Elementel analizleri, LECO CHNS 932 Machine’de alınmıştır.

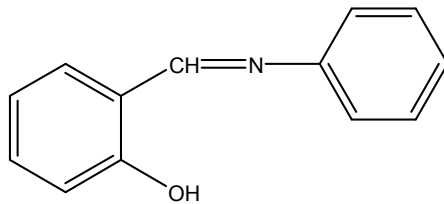
İnce tabaka kromatografisi için Merck Kieselgel (60 GF₂₅₄) ve Fluka Silica-gel / TLC-cards kullanılmıştır. Analitik çalışmalar için, plaka kalınlığı 0.25mm, preparatif çalışmalar için plaka kalınlığı 1mm alınmıştır.

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



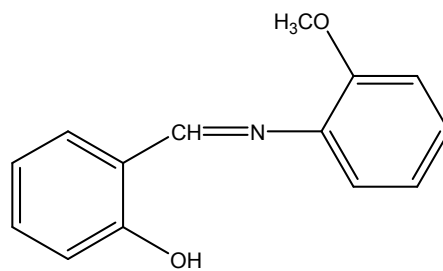
1

2-Hidroksibenzaldehit



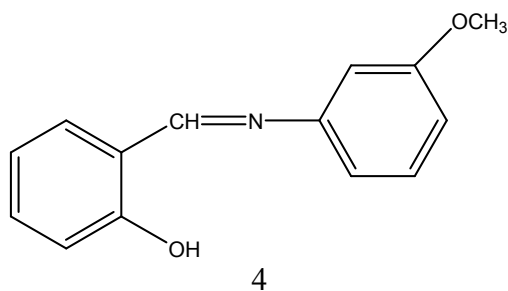
2

2-((fenilimino)metil)fenol

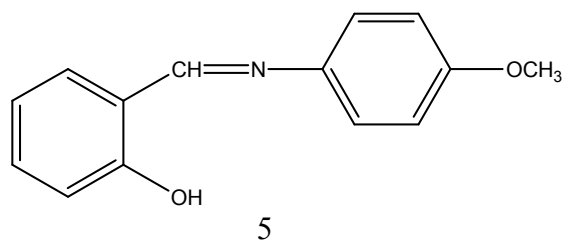


3

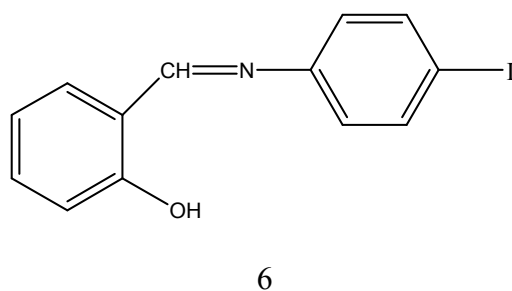
2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol



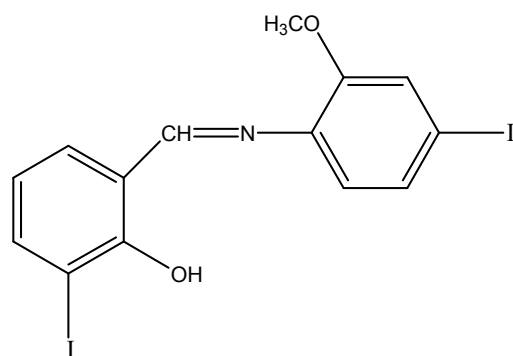
2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol



2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol

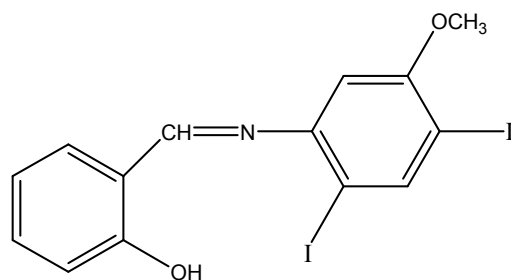


2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol



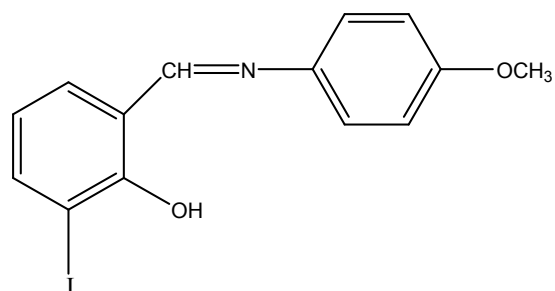
7

2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol



8

2-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol



9

2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Schiff Bazlarının Hazırlanması

6.1.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) sentezi

2-((fenilimino)metil)fenol (2) Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksibenzaldehit (1) ile anilinın reaksiyonundan sentezlendi.

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 edildi. İlave sonunda 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sarı renkli kristaller elde edildi. Daha sonra sarı renkli kristaller etanolde çözünüp tekrar kristallendirildi ($R_f = 0.75$).

Verim: 18.5 gr (% 93)

Erime Noktası: 49-50 °C

IR Spektrumu (KBr), ν_{max} : 3436 (-H bağı -OH); 1615 (-CH=N-); 1589, 1570, 1495, 1483, 1452 (Aromatik yapı) cm^{-1} (Şekil 6.1).

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 6.2).

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

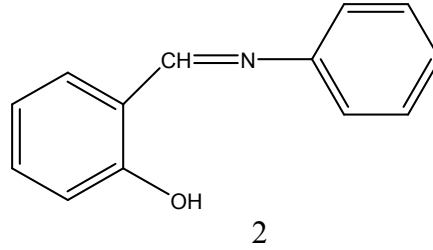
OH⁻, λ_{max} : 275.0 (0.318), 255.0 (0.260), 331.0 (0.164) nm

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 6.3).

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'-C ve 5'-C), 126.973 (4'-C), 121.255 (2'-C ve 6'-C), 119.308 (5-C), 119.123 (1-C), 117.322 (3-C) (Şekil 6.4).

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



6.1.2. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) sentezi

2-Hidroksibenzaldehit'in (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine 2-metoksi anilin'in (12.3 gr, 0.1 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi ilave edilerek 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) sentez yöntemine göre sentezlendi. Elde edilen sarı renkli kristaller etanolde çözünüp tekrar kristallendirildi ($R_f = 0.33$).

Verim: 22.5 gr (% 92)

Erime Noktası: 56 -57 °C

IR Spektrumu (KBr), ν_{max} : 3473 (-H bağlı -OH), 1639 (-CH=N-), 1503 ve 1460 (Aromatik yapı) cm^{-1} (Şekil 6.5).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 268 .0 (2.390), 226.0 (0.582) nm (Şekil 6.6).

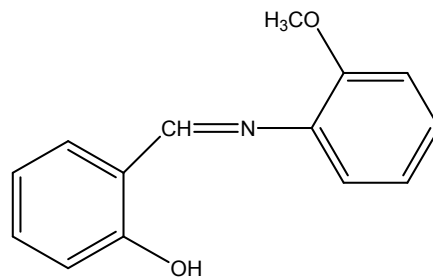
H⁺, λ_{\max} : 268 .0 (2.303), 226.0 (0.535) nm

OH⁻, λ_{\max} : 268.0 (2.289), 230.0 (0.849) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 10.93 (1H, s, -OH), 8.67 (1H, s, -CH=N-), 7.53-7.55 (1H, d, J_{5,6}=7 Hz, 6-H), 7.46-7.48-7.50 (1H,t, J_{3',4'}=J_{4',5'}=8 Hz, 4'-H), 7.34-7.36 (1H,d, J_{5',6'}=8 Hz, 6'-H), 7.28-7.30-7.32 (1H, t, J_{3,4}=J_{4,5}=8 Hz, 4-H), 7.20-7.22 (1H,d, J_{3',4'}=8 Hz, 3'-H), 7.04-7.06 (1H,d, J_{3,4}=8 Hz, 3-H), 6.83-6.97 (2H, m, 5-H ve 5'-H), 3.83 (3H, s, -OCH₃) (Şekil 6.7).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 162.08 (-CH=N-), 161.61 (2-C), 152.97 (2'-C), 137.03 (1'-C), 132.96 (4-C), 132.0 (6-C), 127.93 (4'-C), 120.97 (6'-C), 119.63 (5'-C), 118.78 (5-C), 117.41 (3-C), 116.0 (1-C), 112.0 (3'-C), 55.86 (-OCH₃) (Şekil 6.8).

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



6.1.3. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) sentezi

2-Hidroksibenzaldehit'in (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine 3-metoksi anilin'in (12.3 gr, 0.1 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi ilave edilerek 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) sentez yöntemine göre sentezlendi. Elde edilen sarı renkli kristaller etanolde çözünüp tekrar kristallendirildi ($R_f = 0.65$).

Verim: 21.2 gr (% 87)

Erime Noktası: 61-62 °C

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3450 (-H bağlı -OH), 1607 (-CH=N-), 1500 ve 1400 (Aromatik yapı) cm^{-1} (Şekil 6.9).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 268.0 (2.458), 226.0 (0.553) nm (Şekil 6.10).

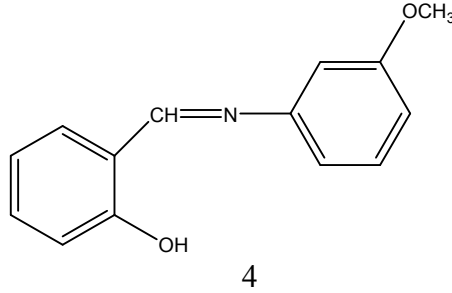
H⁺, λ_{\max} : 268.0 (2.413), 226.0 (0.497) nm

OH⁻, λ_{\max} : 268.0 (2.442), 226.0 (0.747) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 13.05 (1H, yayvan, s, -OH), 8.43 (1H, s, -CH=N-), 7.20-7.24 (2H, m, 5-H ve 6-H, A halkasının protonları), 7.14-7.16-7.18 (1H, t, $J_{4',5'}=J_{5',6'}=8$ Hz, 5'-H), 6.88-6.90 (1H, d, $J_{3,4}=9$ Hz, 3-H), 6.76-6.78-6.80 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=7$ Hz, 4-H), 6.68 (1H, s, 2'-H), 6.67-6.72 (2H, m, 4'-H ve 6'-H), 3.68 (3H, s, -OCH₃) (Şekil 6.11).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 162.82 (-CH=N-), 161.24 (3'-C), 160.58 (2-C), 149.87 (1'-C), 133.22 (4-C), 132.40 (5'-C), 130.17 (6-C), 119.20 (1-C), 119.01 (5-C), 117.28 (3-C), 113.29 (6'-C), 112.68 (4'-C), 107.14 (2'-C), 55.40 (-OCH₃) (Şekil 6.12).

Elde edilen verilerden maddenin 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol (4) olduğu anlaşıldı.



6.1.4. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) sentezi

2-Hidroksibenzaldehit'in (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine 4-metoksi anilin'in (12.3 gr, 0.1 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi ilave edilerek 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) sentez yöntemine göre sentezlendi. Elde edilen koyu yeşil kristaller etanolde çözünüp tekrar kristallendirildi ($R_f = 0.54$).

Verim: 21.5gr (% 88)

Erime Noktası: 81-83 °C

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3450 (-H bağlı -OH), 1616 (-CH=N-), 1567 ve 1484 (Aromatik yapı) cm^{-1} (Şekil 6.13).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 274.0 (2.409), 226.0 (0.560) nm (Şekil 6.14).

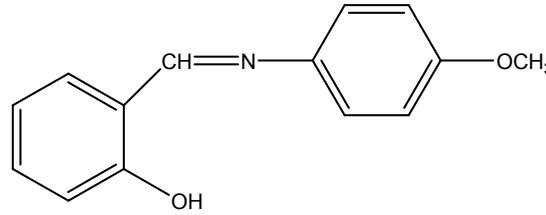
H^+ , λ_{\max} : 268.0 (2.335), 227.0 (0.531) nm

OH^- , λ_{\max} : 268.0 (2.352), 229.0 (0.782) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 13.27 (1H, yayvan, s, -OH), 8.41 (1H, s, -CH=N-), 7.18-7.21 (2H, m, 3-H ve 4-H), 7.01-7.11 (2H, d, J_{3',5'}=9 Hz, 2'-H ve 6'-H), 6.87-6.89 (1H, d, J_{5,6}= 8 Hz, 6-H), 6.77-6.80 (2H, d, J_{2'-6'}=9 Hz, 3'-H ve 5'-H), 6.75-6.77-6.79 (1H, t, J_{4,5}=J_{5,6}=7 Hz, 5-H), 3.66 (3H, s, -OCH₃) (Şekil 6.15).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 161.07 (2-C), 160.40 (-CH=N-), 158.92 (4'-C), 141.34 (1'-C), 132.68 (4-C), 132.03 (6-C), 122.33 (2'-C ve 6'-C), 119.44 (1-C), 119.0 (5-C), 117.16 (3-C), 114.66 (3'-C ve 5'-C), 55.51 (-OCH₃) (Şekil 6.16).

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



5

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

6.2.1. 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 susuz DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 80 °C'de 2 saat süreyle İTK (SiO₂ / 3 / 7 Hekzan-Toluen) ile kontrol edilerek refluks edildi. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buzlu su ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderildi. Elde edilen katı İTK (SiO₂ / 3 / 7 Hekzan-Toluen) ile saflaştırıldı (Rf= 0.83).

Verim: 2,25 gr (% 70)

Erime Noktası: 102-103 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 48.28, %H 3.09, %N 4.33

Gözlenen : %C 48.06, %H 2.94, %N 4.32

Kütle Spektrumu : M^+ (324), 197 (M^+ -HI) (Şekil 6.17).

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3436 (-H bağlı -OH); 1618 (-CH=N-); 1580, 1567, 1471, 1416 (Aromatik yapı) cm^{-1} (Şekil 6.18).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 269.0 (0.388), 246.0 (0.313) nm (Şekil 6.19).

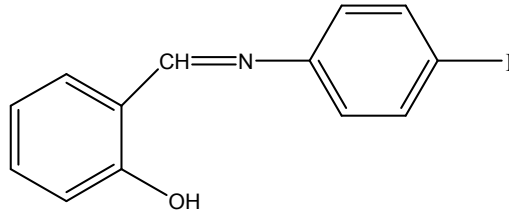
H^+ , λ_{\max} : 261.0 (0.300), 243.0 (0.270) nm

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

1H -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 13.03 (1H, s, -OH), 8.58 (1H, s, -CH=N-), 7.74-7.72 (2H, d, $J_{3,2}=J_{5,6}=8$ Hz, 3'-H ve 5'-H), 7.40-7.38 (2H, d, $J_{3,4}=J_{6,5}=7$ Hz, 3-H ve 6-H), 7.06-7.04-7.02 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=7$ Hz, 4-H), 7.04-7.02 (2H, d, $J_{2,3}=J_{6,5}=8$ Hz, 2'-H ve 6'-H), 6.98-6.96-6.94 (1H,t, $J_{4,5}=J_{5,6}=7$ Hz, 5-H) (Şekil 6.20).

^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 163.04 (-CH=N-), 161.15 (2-C), 148.11 (1'-C), 138.49 (3'-C ve 5'-C), 133.55 (4-C), 132.51 (6-C), 123.21 (2'-C ve 6'-C), 119.27 (5-C), 119.05 (1-C), 117.35 (3-C), 91.64 (4'-C) (Şekil 6.21).

Elde edilen spektroskopik verilerden maddenin 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol (6) olduğu anlaşıldı.



6

6.2.2. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol (3), (2.27 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 80 °C'de 2 saat süreyle İTK(SiO₂ / Toluen) ile kontrol edilerek refluks edildi. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buzlu su ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderildi. Elde edilen katı İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı (Rf= 0.81).

Verim: 1.2 gr (% 34)

Erime Noktası: 133-134 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 35.07, %H 2.03, %N 2.92

Gözlenen : %C 35.25, %H 1.92, %N 2.91

Kütle Spektrumu : M⁺ (479) (Şekil 6.22).

IR Spektrumu (KBr), v_{max}: 3436 (-H bağlı -OH); 1610 (-CH=N-); 1572, 1476, 1463, 1432 (Aromatik yapı) cm⁻¹ (Şekil 6.23).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} (log ε): 268.0 (2.230), 226.0 (0.581) nm (Şekil 6.24).

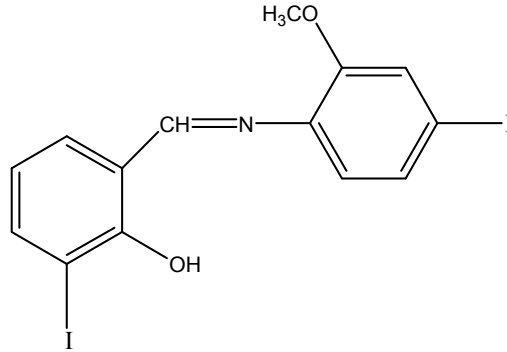
H^+ , λ_{max} : 268.0 (2.163), 226.0 (0.599) nm

OH^- , λ_{max} : 268.0 (2.316), 229.0 (0.902), 340.0 (0.169) nm

1H -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 14.82 (1H, s, -OH), 8.60 (1H, s, -CH=N-), 7.88-7.86 (1H, d, $J_{4,5}=9$ Hz, 4-H), 7.40-7.38 (1H, d, $J_{6,5}=9$ Hz, 6-H), 7.37-7.35 (1H, d, $J_{5',6'}=8$ Hz, 5'-H), 7.31 (1H, s, 3'-H), 6.98-6.96 (1H, d, $J_{6',5'}=8$ Hz, 6'-H), 6.76-6.74-6.72 (1H, t, $J_{4,5}=J_{5,6}=7$ Hz, 5-H), 3.91 (3H, s, -OCH₃) (Şekil 6.25).

^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 160.98 (2-C), 160.93 (-CH=N-), 153.44 (2'-C), 142.44 (4-C), 135.44 (1'-C), 132.44 (5'-C), 130.14 (6-C), 121.18 (6'-C), 121.15 (5-C), 120.40 (3'-C), 119.14 (1-C), 92.43 (4'-C), 86.38 (3-C), 56.16 (-OCH₃) (Şekil 6.26).

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol (7) olduğu anlaşıldı.



7

6.2.3. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) DMSO- H^+ katalizörlüğünde I_2 ile reaksiyonu

2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol (4) , (2.27 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I_2 (1.27 gr, 0.01

mol) ilave edilerek yağ banyosunda 80 °C'de 2 saat süreyle İTK (SiO₂ / Toluen) ile kontrol edilerek refluks edildi. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buzlu su ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderildi. Elde edilen katı İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı (Rf= 0.76).

Verim: 0.9 gr (% 25.4)

Erime Noktası: 164-165 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 35.07, %H 2.03, %N 2.92

Gözlenen : %C 35.49, %H 1.90, %N 2.92

Kütle Spektrumu : M⁺ (479), (353) (M⁺-HI) (Şekil 6.27).

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3430 (-H bağlı -OH); 1614 (-CH=N-); 1577, 1558, 1544, 1488, 1463, 1452, 1437 (Aromatik yapı) cm⁻¹ (Şekil 6.28).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 268.0 (2.243), 227.0 (0.546) nm (Şekil 6.29).

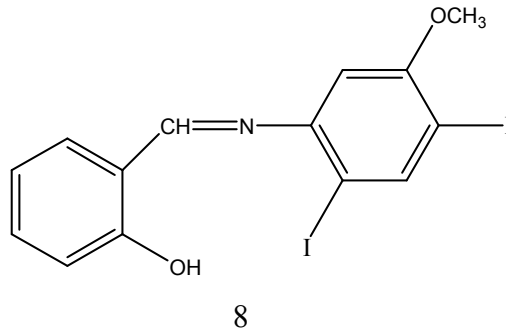
H⁺, λ_{\max} : 268.0 (2.174), 227.0 (0.554) nm

OH⁻, λ_{\max} : 339.0 (0.156), 268.0 (2.376), 231.0 (1.008) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 12.73 (1H, yayvan, s, -OH), 8.57 (1H, s, -CH=N-), 8.27 (1H, s, 5'-H), 7.48-7.46 (1H, d, J_{6,5}=7 Hz, 6-H), 7.46 (1H, t, J_{3,4}=J_{4,5}=7 Hz, 4-H), 7.10-7.08 (1H, d, J_{3,4}=8 Hz, 3-H), 7.0 (1H, t, J_{4,5}=J_{5,6}=7 Hz, 5-H), 6.66 (1H, s, 2'-H), 3.96 (3H, s, -OCH₃) (Şekil 6.30).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 163.30 (-CH=N-), 161.15 (2-C), 159.53 (3'-C), 150.85 (1'-C), 147.59 (5'-C), 134.10 (4-C), 132.79 (6-C), 119.40 (5-C), 118.65 (1-C), 117.54 (3-C), 101.21 (2'-C), 85.86 (4'-C), 84.35 (6'-C), 56.68 (-OCH₃) (Şekil 6.31).

Elde edilen spektroskopik verilerden maddenin 2-((4',6'-diiodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol (8) olduğu anlaşıldı.



6.2.4. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol (5) , (2.27 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 80 °C'de 2 saat süreyle İTK (SiO₂ / Toluen) ile kontrol edilerek refluks edildi. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buz ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderildi. Elde edilen katı İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı (R_f= 0.60).

Verim: 1.1 gr (% 28.2)

Erime Noktası: 86-87 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 47.64, %H 3.39, %N 3.97

Gözlenen : %C 48.10, %H 2.98, %N 4.10

Kütle Spektrumu : M^+ (353) (Şekil 6.32).

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3436 (-H bağlı -OH); 1614 (-CH=N-); 1578, 1506, 1462, 1453, 1427 (Aromatik yapı) cm^{-1} (Şekil 6.33).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} ($\log \epsilon$): 268.0 (2.241), 226.0 (0.598) nm (Şekil 6.34).

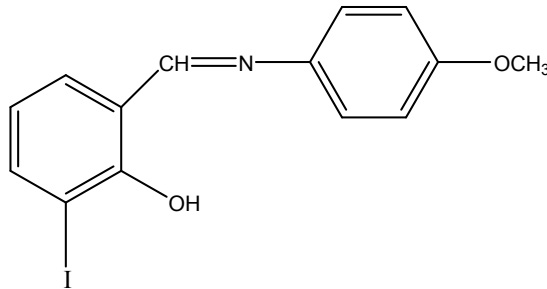
H^+ , λ_{\max} : 268.0 (2.193), 227.0 (0.593) nm

OH^- , λ_{\max} : 268.0 (2.288), 228.0 (0.811), 337.0 (0.139) nm

1H -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 14.89 (1H, s, -OH), 8.49 (1H, s, -CH=N-), 7.83-7.81 (1H, d, $J_{4,5}=8$ Hz, 4-H), 7.38-7.36 (1H, d, $J_{5,6}=7$ Hz, 6-H), 7.30-7.28 (2H, d, $J_{2,3'}=J_{6',5'}=9$ Hz, 2'-H ve 6'-H), 6.97-6.95 (2H, d, $J_{3',2'}=J_{5',6'}=9$ Hz, 3'-H ve 5'-H), 6.74-6.72-6.70 (1H, t, $J_{4,5}=J_{5,6}=8$ Hz, 5-H), 3.85 (3H, s, -OCH₃) (Şekil 6.35).

^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 161.3 (2-C), 160.2 (4'-C), 159.7 (-CH=N-), 142.6 (4-C), 140.7 (1'-C), 132.9 (6-C), 123.1 (2'-C ve 6'-C), 121.2 (5-C), 119.9 (1-C), 115.5 (3'-C ve 5'-C), 86.43 (3-C), 55.9 (-OCH₃) (Şekil 6.36).

Elde edilen spektroskopik verilerden maddenin 2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol (9) olduğu anlaşıldı.



6.3. Benzen Ve Türevlerinin DMSO-H⁺ Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

6.3.1. Benzen'in (10) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

Benzen (10) , (0.78 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) ile karıştırıldıktan sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 80 °C'de 8 saat süreyle refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

6.3.2. Nitrobenzen'in (11) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

Nitrobenzen (11) , (1.23 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) ile karıştırıldıktan sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 80 °C'de 8 saat süreyle refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

6.3.3. Fenol'ün (12) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

Fenol (12) , (0.9 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 70 °C'de 2 saat süreyle İTK (SiO₂ / Toluen) ile kontrol edilerek refluks edildi. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buzlu su ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderildi. Elde edilen katı İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı (Rf= 0.86).

Verim: 1.4 gr (% 56)

Erime Noktası: 150-152 °C

Kütle Spektrumu : M⁺ (472), 345 (M⁺-HI) (Şekil 6.37).

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3439 (-H bağlı -OH), 1432 ve 1297 (Aromatik yapı) cm^{-1} (Şekil 6.38).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 268.0 (2.306), 226.0 (0.591) nm (Şekil 6.39).

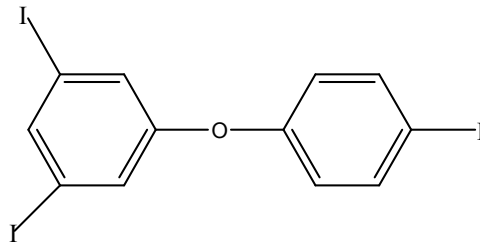
H^+ , λ_{\max} : 268.0 (2.239), 226.0 (0.580) nm

OH^- , λ_{\max} : 268.0 (2.428), 230.0 (0.952) nm

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 7.84 (1H, s, 2-H), 7.82 (2H, s, 4-H ve 6-H), 7.58-7.56 (2H, d, $J_{3',2'}=J_{5',6'}=8$ Hz, 3'-H ve 5'-H), 6.28-6.26-6.24 (2H, t, $J_{2',3'}=J_{6',5'}=8$ Hz, 2'-H ve 6'-H) (Şekil 6.40).

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 160.60 (2-C), 159.85 (5-C), 151.04 (3'-C ve 5'-C), 144.16 (1'-C), 128.88 (4-C ve 6-C), 91.78 (2'-C ve 6'-C), 90.39 (1-C ve 3-C), 88.02 (4'-C) (Şekil 6.41).

Elde edilen spektroskopik verilerden maddenin 1,3-diiyodo-5-(4'-iyodofenoksi)benzen (17) olduğu düşünöldü.



17

6.3.4. Anilin'in (13) DMSO- H^+ katalizörlüğünde I_2 ile reaksiyonu

Anilin (13) , (0.93 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) ile karıştırıldıktan sonra karışıma I_2 (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 120

$^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat süreyle İTK (SiO_2 / Toluen) ile kontrol edilerek refluks edildi. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buz ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile iyodun fazlası giderildi. Elde edilen katı İTK (SiO_2 / Toluen) ile saflaştırıldı ($R_f= 0.23$, $R_f= 0.50$).

I. Ürün: $R_f= (0.23)$

Verim: 0.42 gr (% 19.2)

Erime Noktası: 66-67 $^{\circ}\text{C}$

Kütle Spektrumu : M^+ (219), (93) ($\text{M}^+ - \text{HI}$) (Şekil 6.42).

IR Spektrumu (KBr), ν_{max} : 3393 ($-\text{NH}_2$); 1581, 1563, 1499, 1474, 1438 (Aromatik yapı) cm^{-1} (Şekil 6.43).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} ($\log \epsilon$): 214.0 (0.918), 233.0 (1.012), 258.0 (1.620) nm (Şekil 6.44).

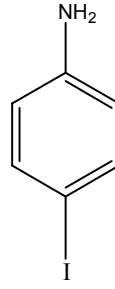
H^+ , λ_{max} : 238.0 (2.860), 280.0 (0.612) nm

OH^- , λ_{max} : 219.0 (3.152), 258.0 (2.401) nm

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 7.44-7.42 (2H, d, $J_{3,2}=J_{5,6}= 9$ Hz, 3-H ve 5-H), 6.50-6.48 (2H, d, $J_{2,3}=J_{6,5}= 9$ Hz, 2-H ve 6-H) (Şekil 6.45).

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 146.08 (1-C), 137.92 (3-C ve 5-C), 117.32 (2-C ve 6-C), 79.40 (4-C) (Şekil 6.46).

Elde edilen spektroskopik verilerden maddenin 4-iyodoanilin (18) olduğu anlaşıldı.



18

II.Ürün: Rf= (0.50)

Verim: 0.26 gr (% 12)

Erime Noktası: 52-53 °C

Kütle Spektrumu : M⁺ (219), (93) (M⁺-HI) (Şekil 6.47).

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3405 (-NH₂); 1582, 1483, 1417 (Aromatik yapı) cm⁻¹ (Şekil 6.48).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 220.0 (2.173), 256.0 (0.792), 295.0 (1.762) nm (Şekil 6.49).

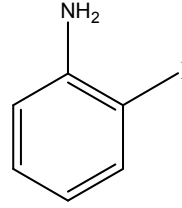
H⁺, λ_{\max} : 222.0 (2.375), 298.0 (0.291) nm

OH⁻, λ_{\max} : 223.0 (2.626), 254.0 (1.256), 297.0 (2.603) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 7.67-7.65 (1H, d, J_{3,4}=8 Hz, 3-H), 7.18-7.16-7.14 (1H, t, J_{4,5}=J_{5,6}=8 Hz, 5-H), 6.78-6.76 (1H, d, J_{6,5}=7 Hz, 6-H), 6.52-6.50-6.48 (1H, t, J_{3,4}=J_{4,5}=8 Hz, 4-H) (Şekil 6.50).

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 146.74 (1-C), 138.99 (3-C), 129.34 (5-C), 119.98 (4-C), 114.73 (6-C) (Şekil 6.51).

Elde edilen spektroskopik verilerden maddenin 2-iyodoanilin (19) olduğu anlaşıldı.



19

6.3.5. Toluen'in (14) DMSO-H^+ katalizörlüğünde I_2 ile reaksiyonu

Toluen (14) , (0.92 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) ile karıştırıldıktan sonra karışıma I_2 (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 90 °C'de 24 saat süreyle refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO_2 / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

6.3.6. 1-Naftol'ün (15) DMSO-H^+ katalizörlüğünde I_2 ile reaksiyonu

1-Naftol (15) , (1.44 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I_2 (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 80 °C'de 6 saat süreyle İTK (SiO_2 / Toluen) ile kontrol edilerek refluks edildi. 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 giderildi. Elde edilen katı İTK (SiO_2 / Toluen) ile saflaştırıldı ($R_f= 0.32$).

Verim: 1.36 gr (% 50.2)

Erime Noktası: 184-185 °C

Kütle Spektrumu : M^+ (285), (270) (M^+-CH_3) (Şekil 6.52).

IR Spektrumu (KBr), ν_{max} : 3436 (-H bağlı -OH), 1670, 1645, 1587, 1554, 1482, 1457, 1427 (Aromatik yapı) cm^{-1} (Şekil 6.53).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} (log ϵ): 216.0 (0.630), 258.0 (0.793), 299.0 (0.338) nm (Şekil 6.54).

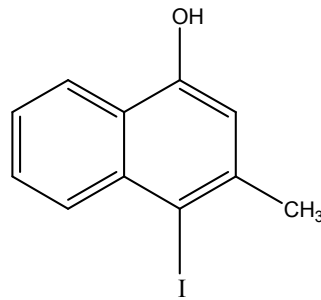
H^+ , λ_{max} : 243.0 (2.709), 274.0 (0.810) nm

OH^- , λ_{max} : 222.0 (3.170), 266.0 (1.812) nm

1H -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 8.09 (1H, t, $J_{5,6}=J_{6,7}=9$ Hz, 6-H), 8.09 (1H, t, $J_{6,7}=J_{7,8}=2$ Hz, 7-H), 7.76-7.75 (1H, d, $J_{5,6}=2$ Hz, 5-H), 7.74-7.73 (1H, d, $J_{7,8}=2$ Hz, 8-H), 6.57 (1H, s, 2-H), 2.39 (3H, s, $-CH_3$) (Şekil 6.55).

^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 182.03 (1-C), 181.44 (3-C), 156.02 (4a-C), 134.36 (5-C), 133.28 (8-C), 132.23 (8a-C), 131.84 (4-C), 126.84 (6-C ve 7-C), 126.58 (2-C), 13.86 ($-CH_3$) (Şekil 6.56).

Elde edilen spektroskopik verilerden maddenin 4-iyodo-3-metil-1-naftol (20) olduğu düşünüldü.



6.3.7. 2-Naftol'ün (16) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-Naftol (16) , (1.44 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış susuz DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 80 °C'de 2 saat süreyle İTK (SiO₂ / Toluen) ile kontrol edilerek refluks edildi. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buzlu su ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderildi. Elde edilen katı İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı (Rf= 0.66).

Verim: 0.7 gr (% 26)

Erime Noktası: 91-92 °C

Kütle Spektrumu : M⁺ (270), (143) (M⁺-HI) (Şekil 6.57).

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3242 (-H bağlı -OH); 1562, 1496, 1430, 1411 (Aromatik yapı) cm⁻¹ (Şekil 6.58).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 222.0 (2.584), 282.0 (0.566), 337.0 (0.348) nm (Şekil 6.59).

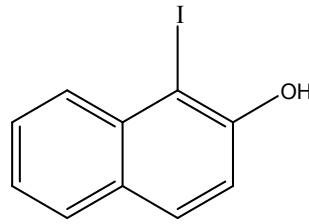
H⁺, λ_{\max} : 225.0 (1.869), 274.0 (0.315), 336.0 (0.316) nm

OH⁻, λ_{\max} : 222.0 (2.908), 257.0 (1.885), 358.0 (0.662) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 8.03-8.01 (1H, d, J_{7,8}=8 Hz, 8-H), 7.74-7.72 (1H, d, J_{3,4}=9 Hz, 4-H), 7.72-7.70 (1H, d, J_{5,6}=9 Hz, 5-H), 7.58-7.56-7.54 (1H, t, J_{6,7}=J_{7,8}=8 Hz, 7-H), 7.40-7.38-7.36 (1H, t, J_{5,6}=J_{6,7}=7 Hz, 6-H), 7.30-7.28 (1H,d, J_{3,4}=8 Hz, 3-H), 4.75 (1H, s, -OH) (Şekil 6.60).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 154.3 (2-C), 135.2 (8a-C), 130.5 (5-C ve 7-C), 129.5 (4a-C), 128.3 (4-C), 128.16 (8-C), 124.06 (6-C), 117.0 (3-C), 85.6 (1-C) (Şekil 6.61).

Elde edilen spektroskopik verilerden maddenin **1-iyodo-2-naftol (21)** olduğu anlaşıldı.



21

6.4. Schiff Bazlarının Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

6.4.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-((fenilimino)metil)fenol (2) , (1.9 gr, 0.01 mol) ve I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 80 °C'de 24 saat süreyle refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / 3 / 7 Hekzan-Toluen) kontrolü yapılarak Schiff bazının tamamen reaksiyona girip girmediği gözlemlendi. Elde edilen süzüntü % 10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra toluen çözeltisi susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Toluenin vakumda uçurulmasından sonra ham ürün İTK (SiO₂ / 3 / 7 Hekzan-Toluen) ile saflaştırıldı (R_f= 0.83).

6.4.2. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol (3) , (2.27 gr, 0.01 mol) ve I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) yöntemine göre reaksiyon gerçekleştirildi. Ham ürün İTK (SiO₂ / Toluene) ile saflaştırıldı (Rf= 0.81).

6.4.3. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol (4) , (2.27 gr, 0.01 mol) ve I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) yöntemine göre reaksiyon gerçekleştirildi. Ham ürün İTK (SiO₂ / Toluene) ile saflaştırıldı (Rf= 0.76).

6.4.4. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol (5) , (2.27 gr, 0.01 mol) ve I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) yöntemine göre reaksiyon gerçekleştirildi. Ham ürün İTK (SiO₂ / Toluene) ile saflaştırıldı (Rf= 0.60).

6.5. Benzen Ve Türevlerinin Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

6.5.1. Benzen'in (10) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

Benzen (10) , (0.78 gr, 0.01 mol) ve I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 80 °C'de 24 saat süreyle reflüks

edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO_2 / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

6.5.2. Nitrobenzen'in (11) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I_2 ile reaksiyonu

Nitrobenzen (11) , (1.23 gr, 0.01 mol) ve I_2 (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 80°C 'de 24 saat süreyle reflüks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO_2 / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

6.5.3. Fenol'ün (12) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I_2 ile reaksiyonu

Fenol (12) , (0.9 gr, 0.01 mol) ve I_2 (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 70°C 'de 24 saat süreyle reflüks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO_2 / Toluen) kontrolü yapılarak fenolün tamamen reaksiyona girip girmediği gözlemlendi. Elde edilen süzüntü % 10'luk $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile yıkandıktan sonra toluen çözeltisi susuz MgSO_4 ile kurutuldu. Toluenin vakumda uçurulmasından sonra ham ürün İTK ile (SiO_2 / Toluen) saflaştırıldı ($R_f= 0.86$).

6.5.4. Anilin'in (13) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I_2 ile reaksiyonu

Anilin (13) , (0.93 gr, 0.01 mol) ve I_2 (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 120°C 'de 72 saat süreyle reflüks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO_2 / Toluen) kontrolü yapılarak anilinin tamamen reaksiyona girip girmediği gözlemlendi. Elde edilen süzüntü % 10'luk $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile yıkandıktan sonra toluen çözeltisi susuz MgSO_4 ile kurutuldu. Toluenin vakumda uçurulmasından sonra ham ürün İTK ile (SiO_2 / Toluen) saflaştırıldı ($R_f= 0.23$, $R_f= 0.50$).

6.5.5. Toluen'in (14) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

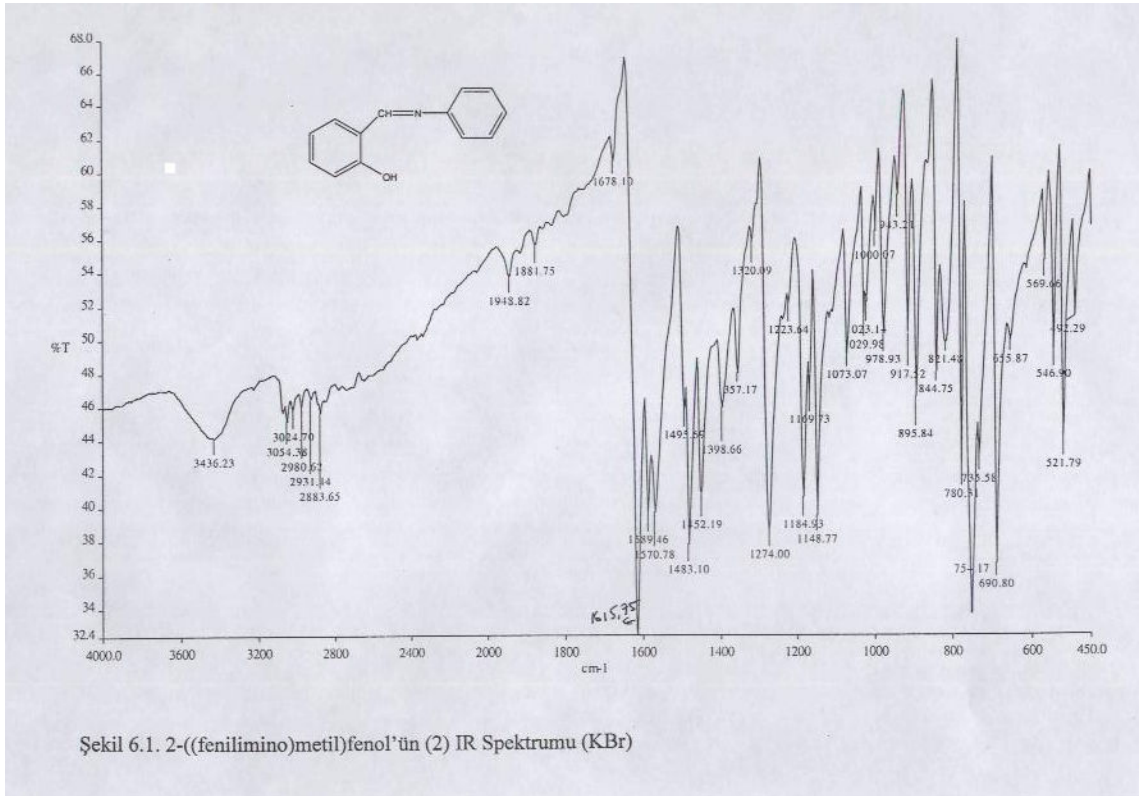
Toluen (14) , (0.92 gr, 0.01 mol) ve I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 90 °C'de 48 saat süreyle refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

6.5.6. 1-Naftol'ün (15) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

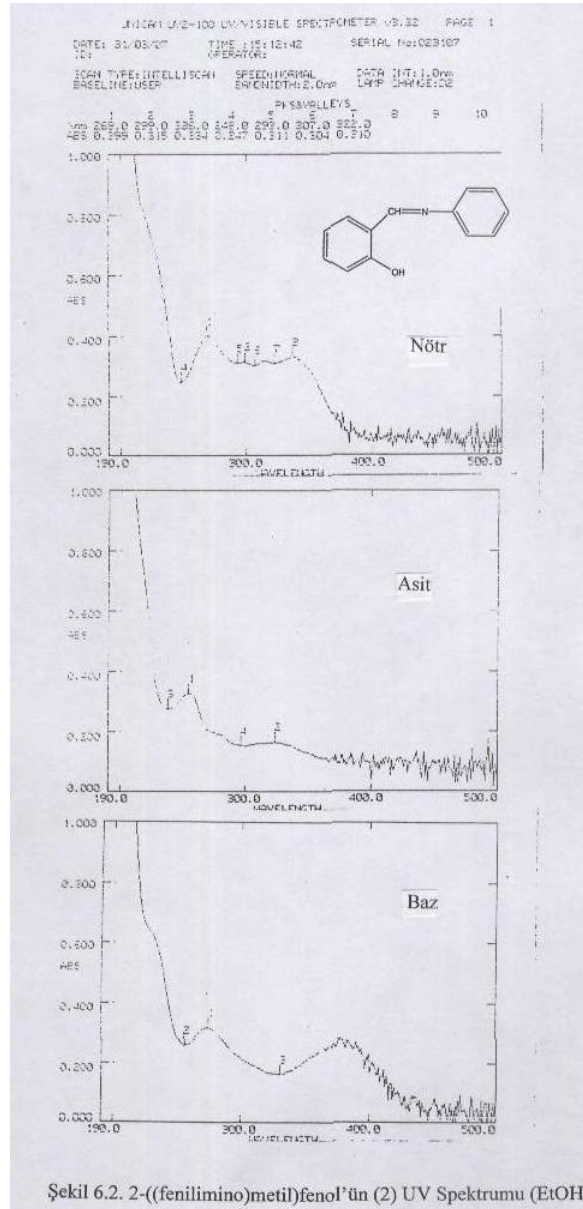
1-Naftol (15) , (1.44 gr, 0.01 mol) ve I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 80 °C'de 72 saat süreyle refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

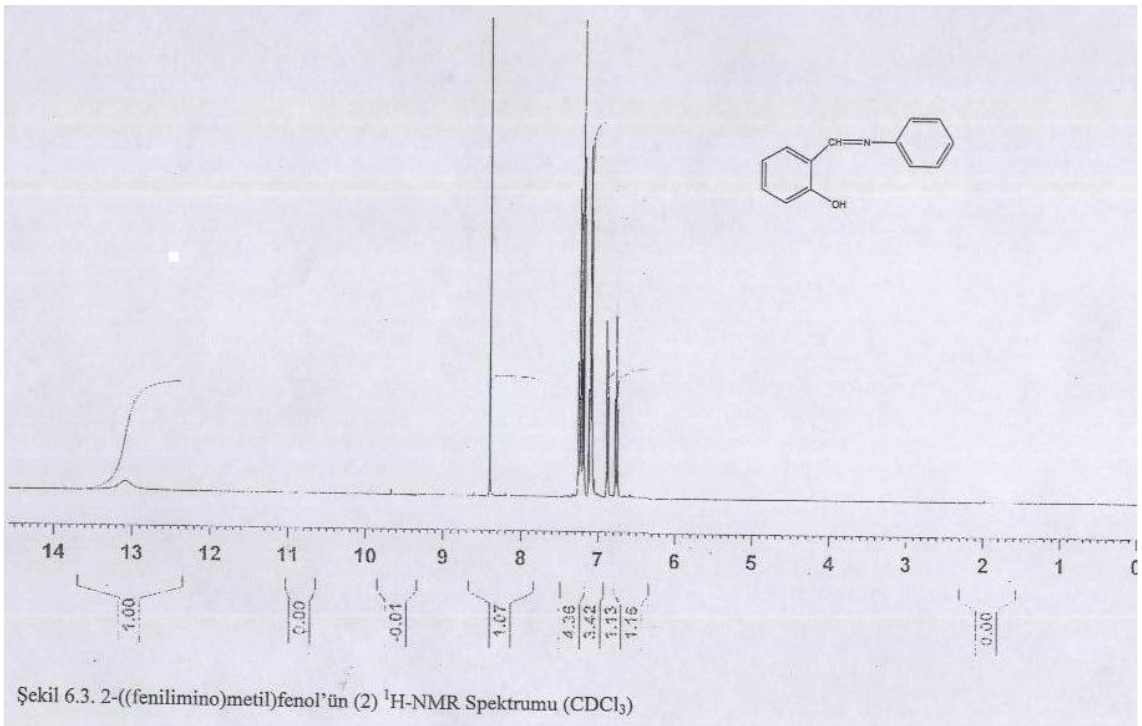
6.5.7. 2-Naftol'ün (16) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

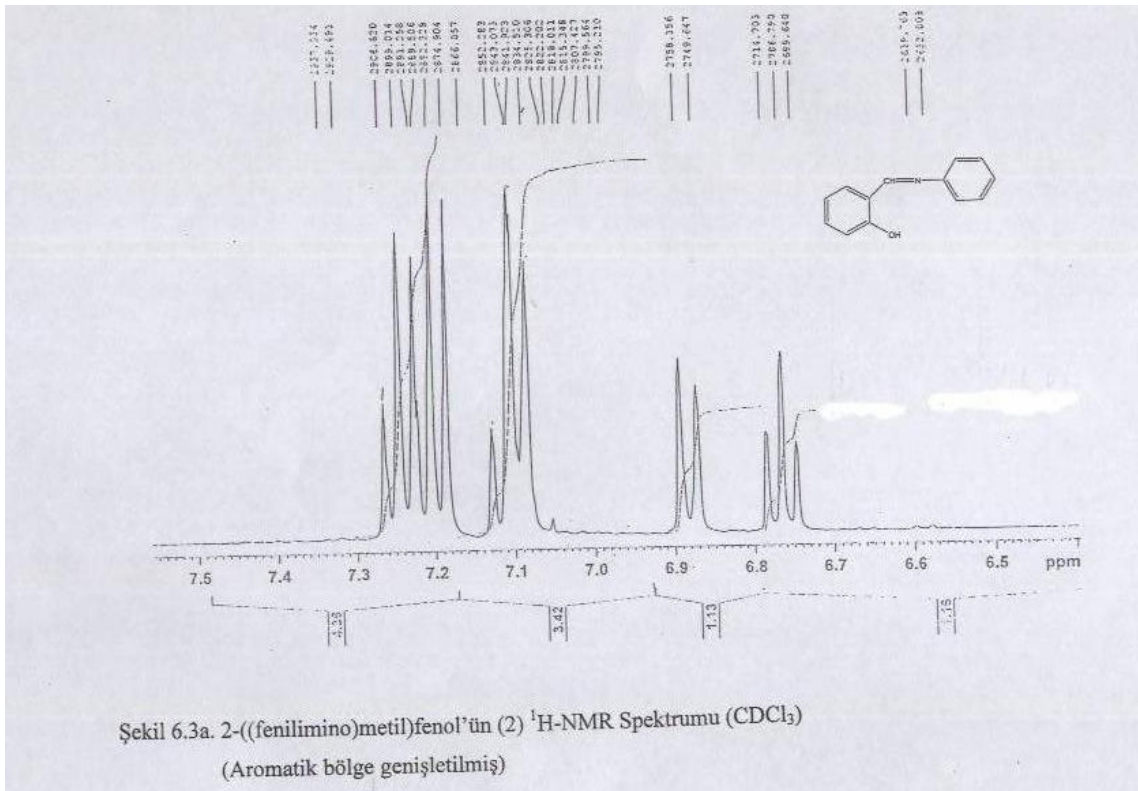
2-Naftol (16) , (1.44 gr, 0.01 mol) ve I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) susuz toluen (50 ml) içerisinde klinoptilolit zeoliti (10 gr) katalizörlüğünde 80 °C'de 24 saat süreyle refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak 2-naftolün tamamen reaksiyona girip girmediği gözlemlendi. Elde edilen süzüntü % 10'luk Na₂S₂O₃ çözeltilisi ile yıkandıktan sonra toluen çözeltilisi susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Toluenin vakumda uçurulmasından sonra ham ürün İTK ile (SiO₂ / Toluen) saflaştırıldı (Rf= 0.66).

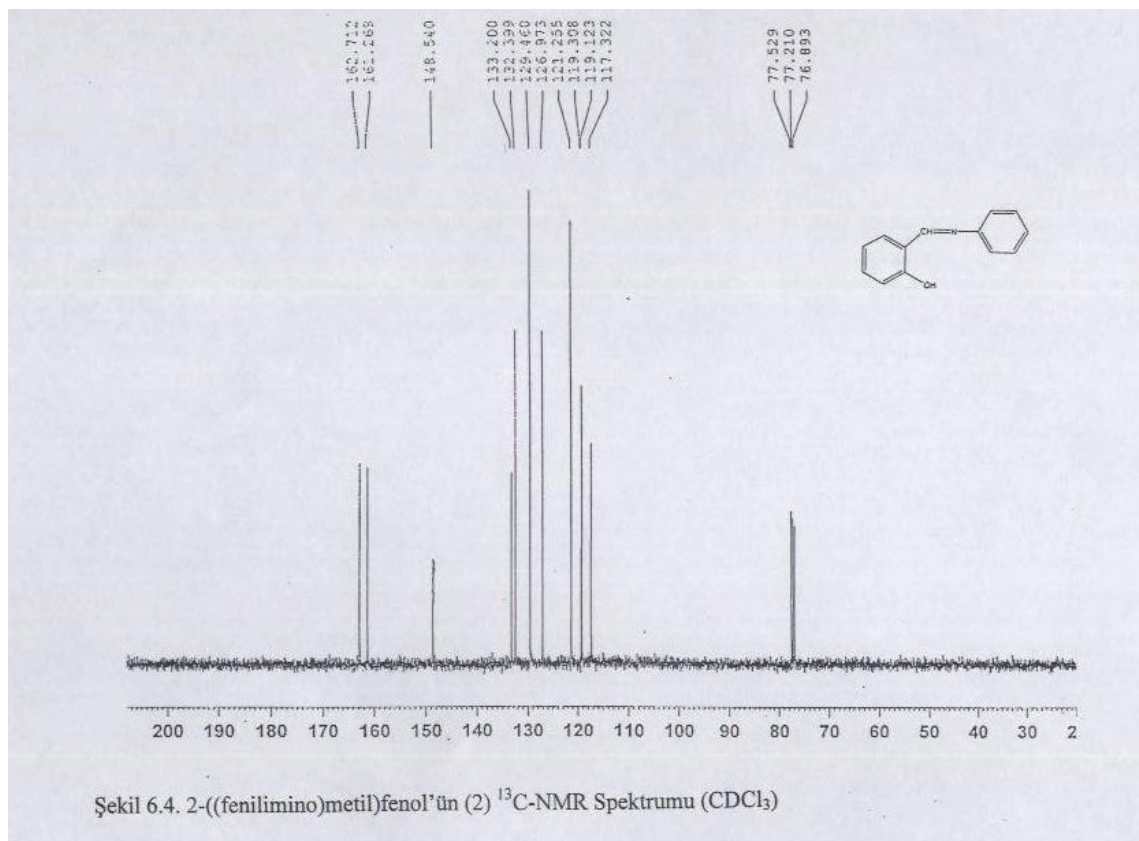


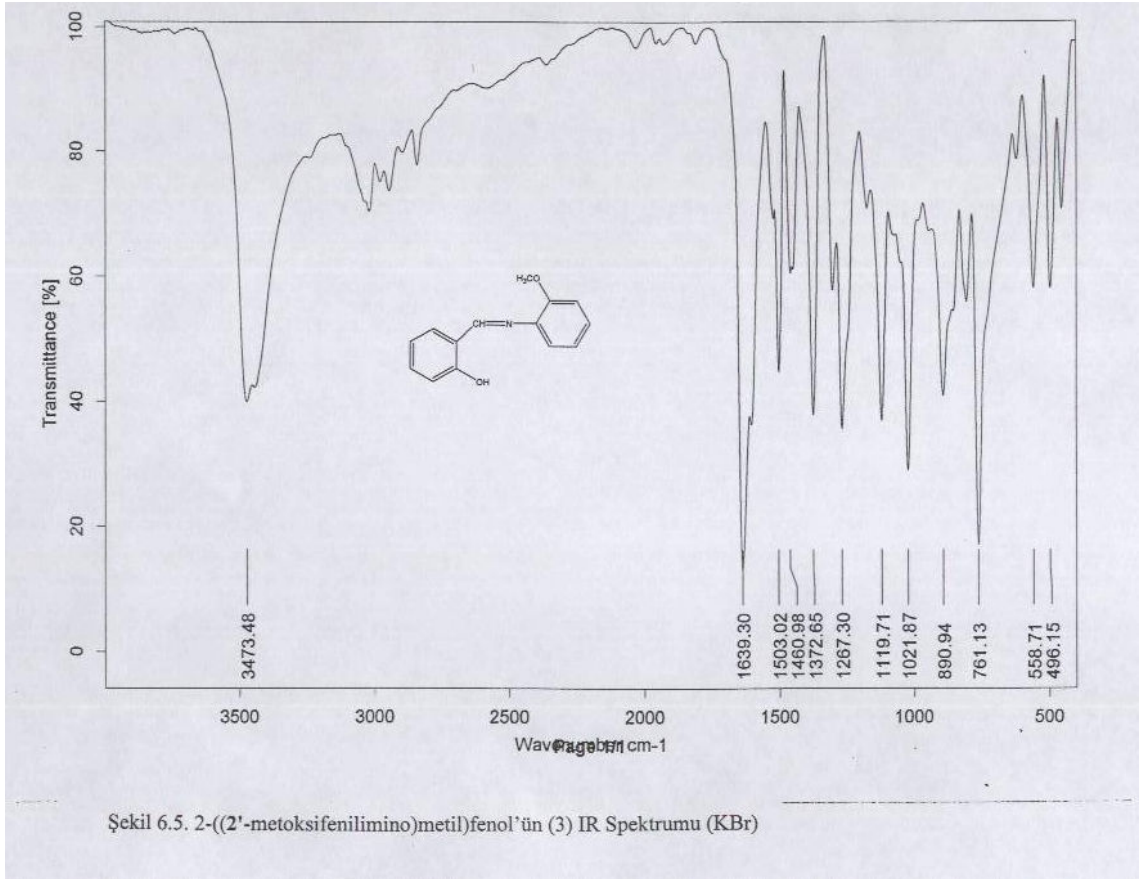
Şekil 6.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) IR Spektrumu (KBr)

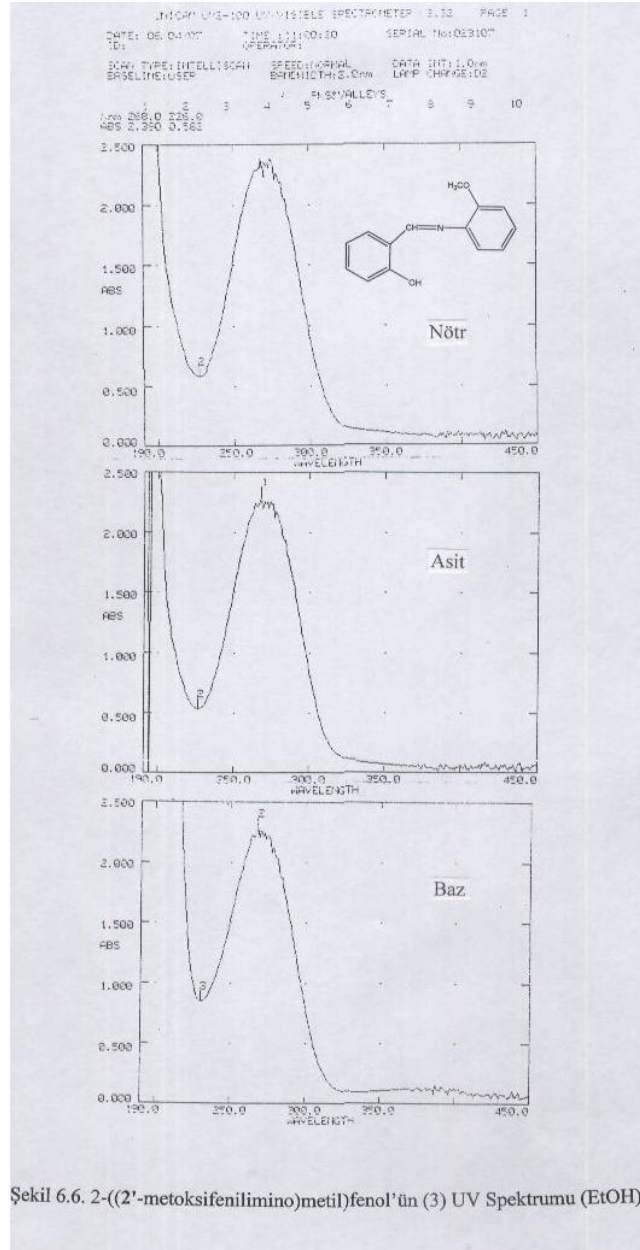


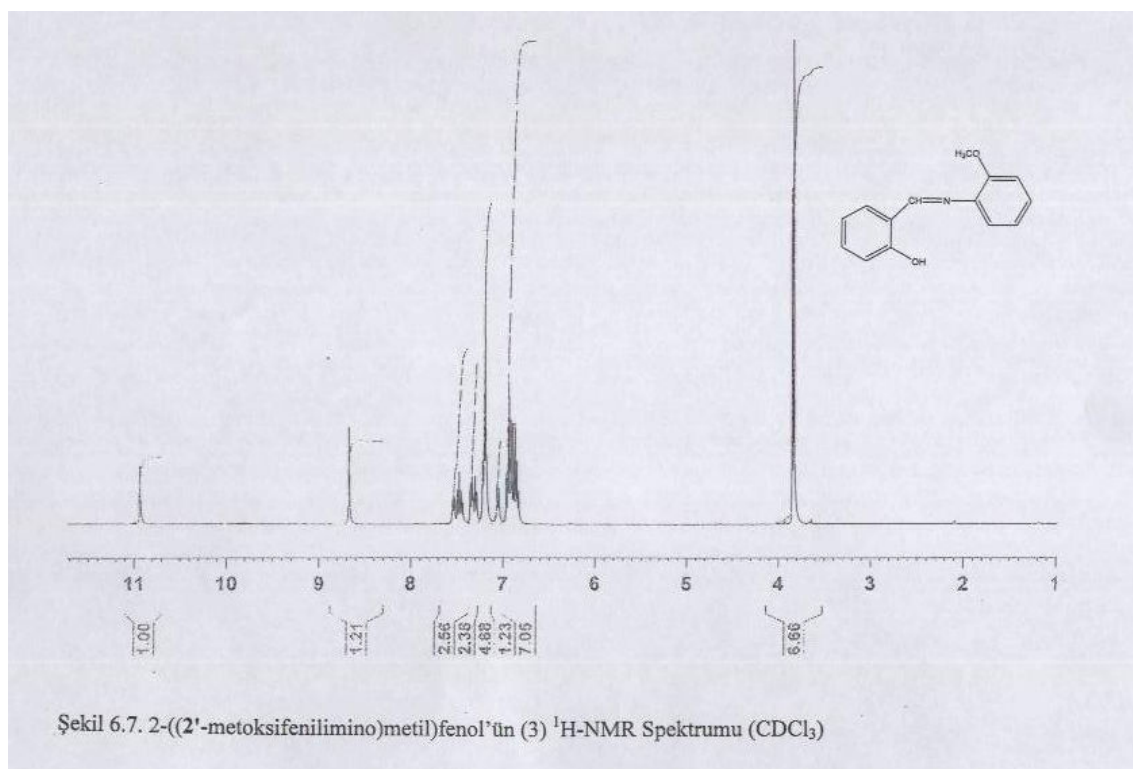


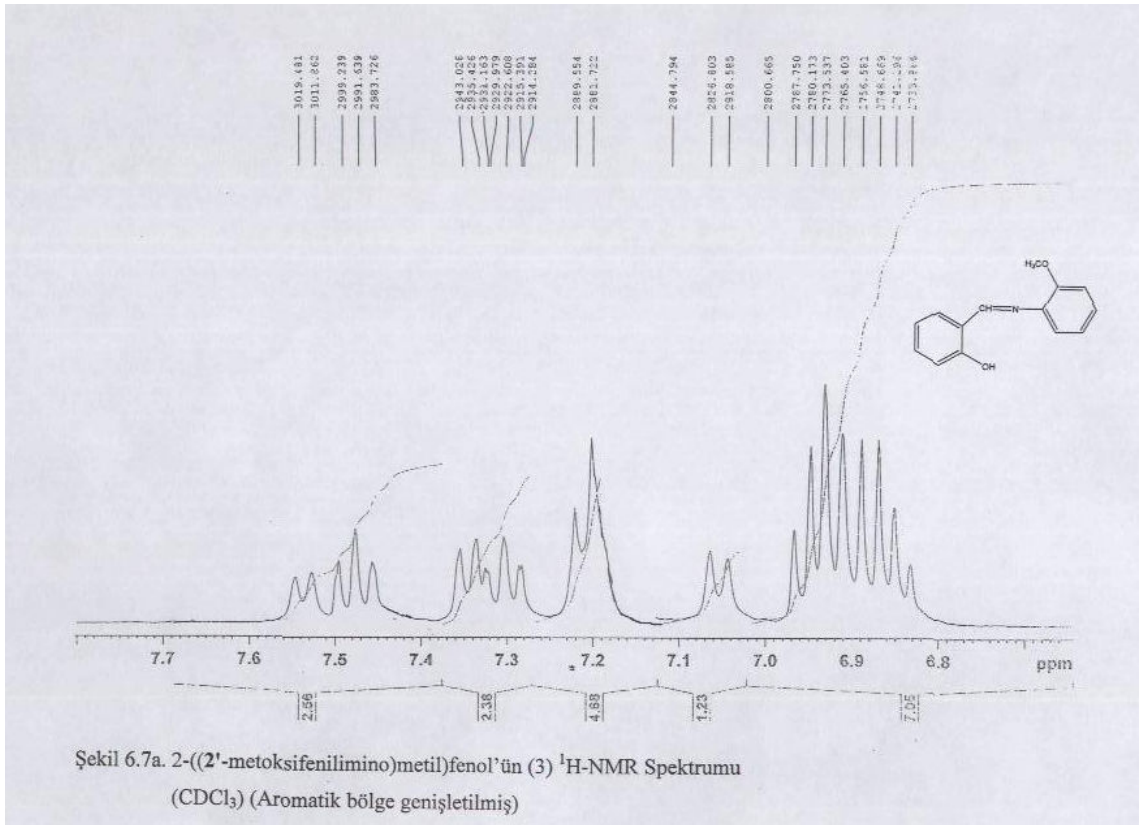


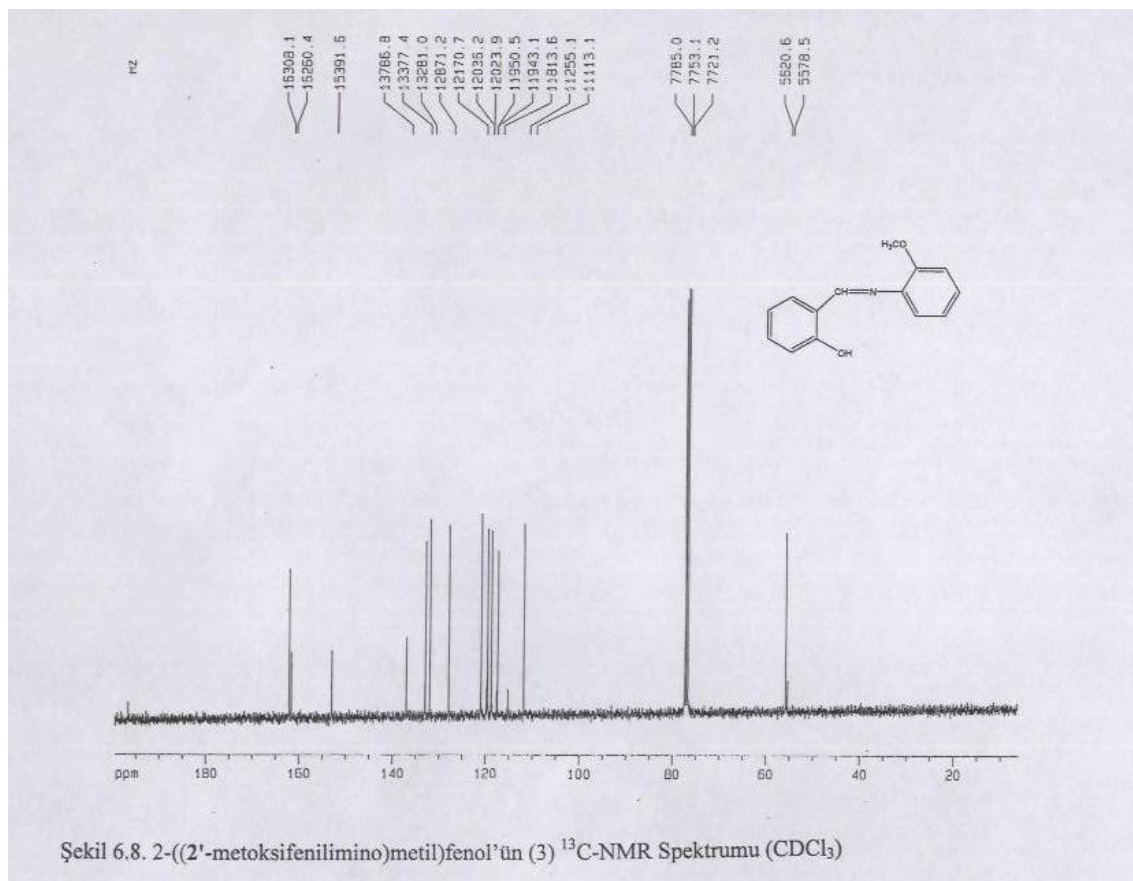


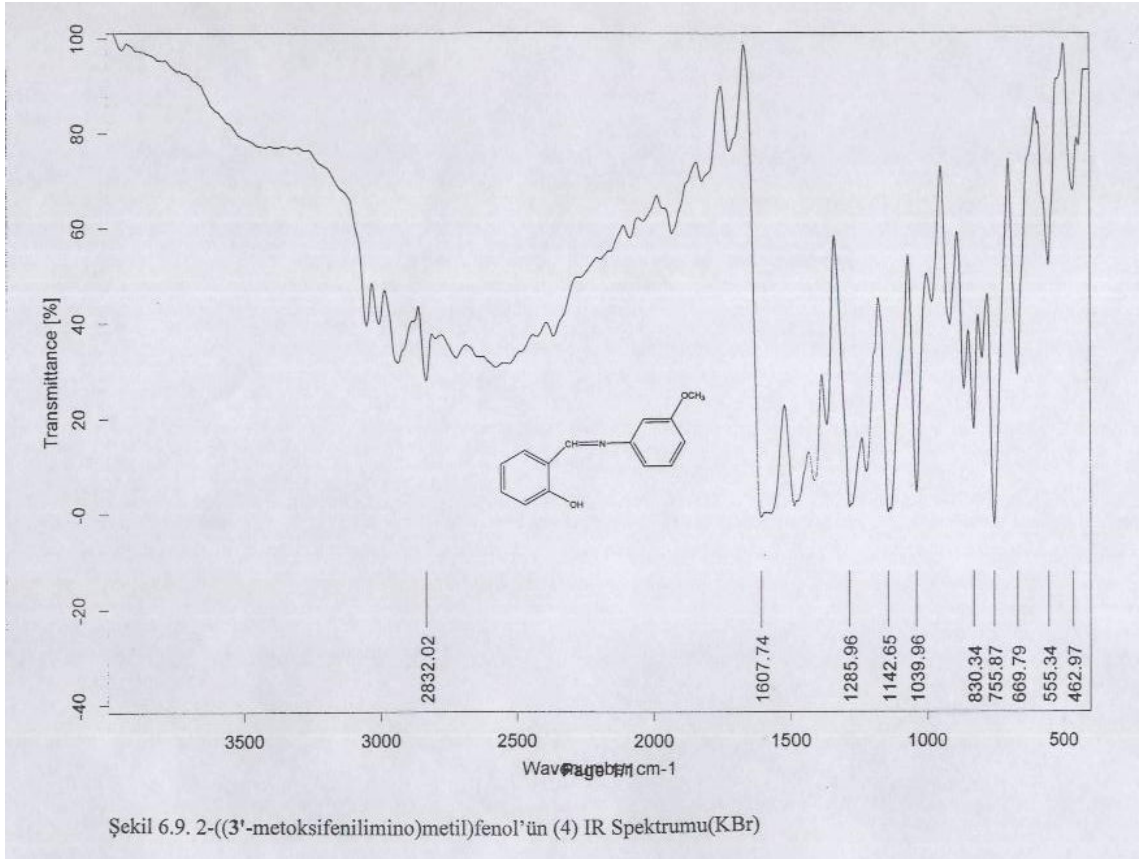


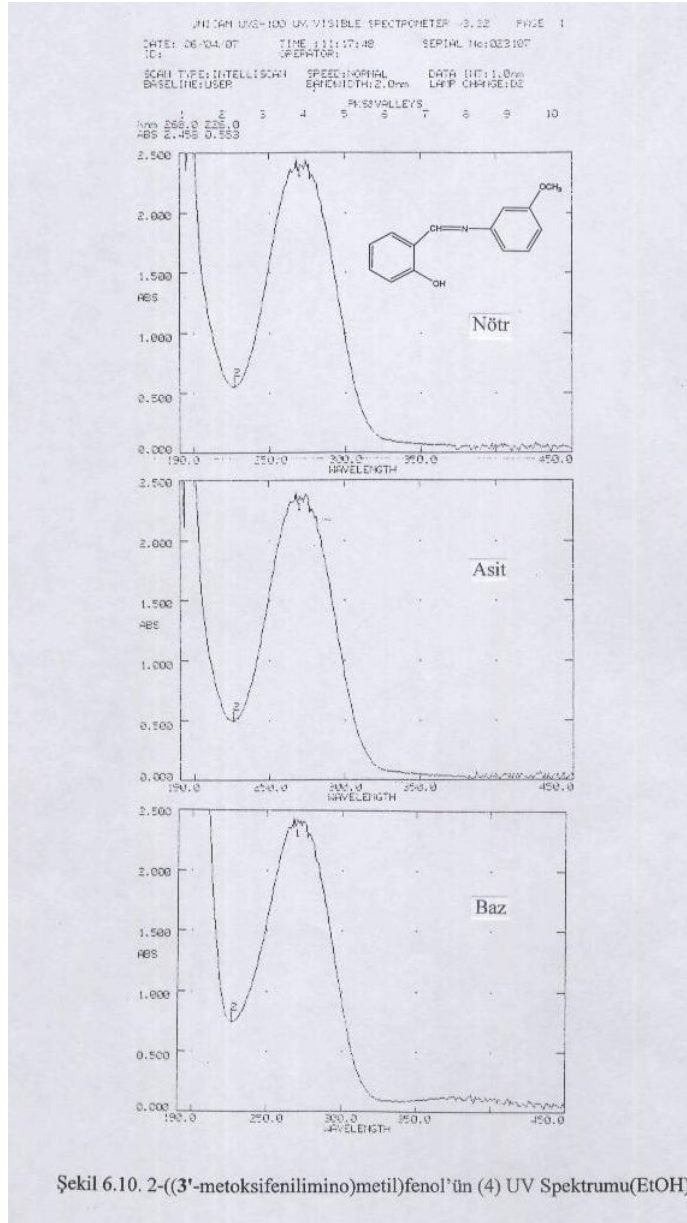


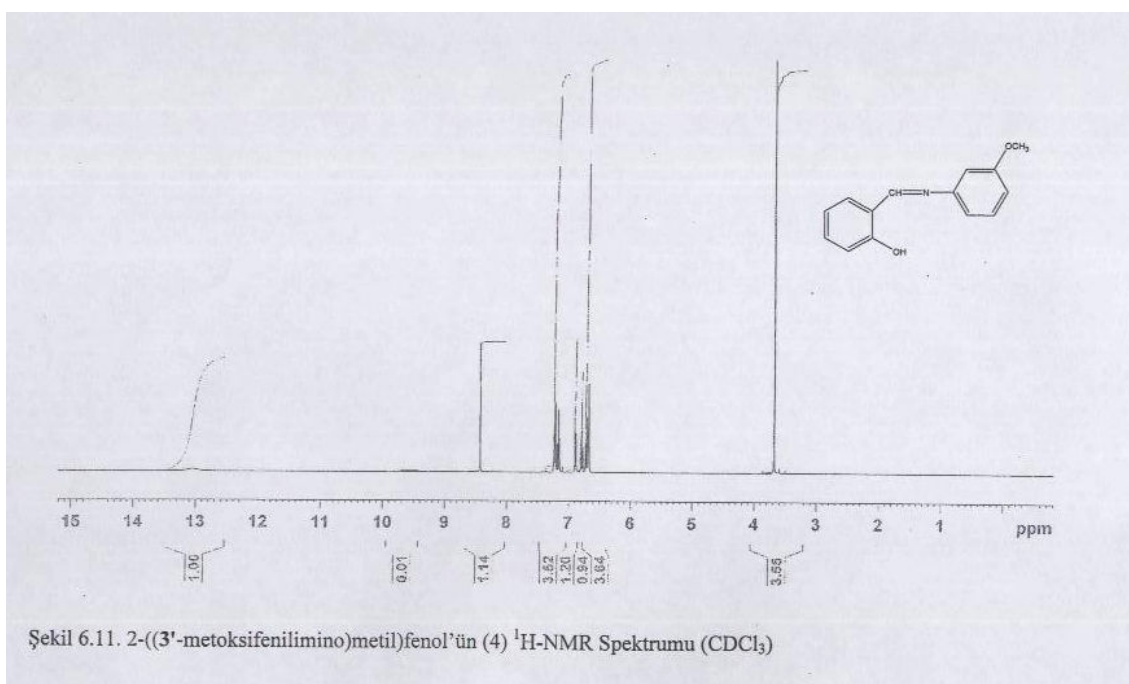




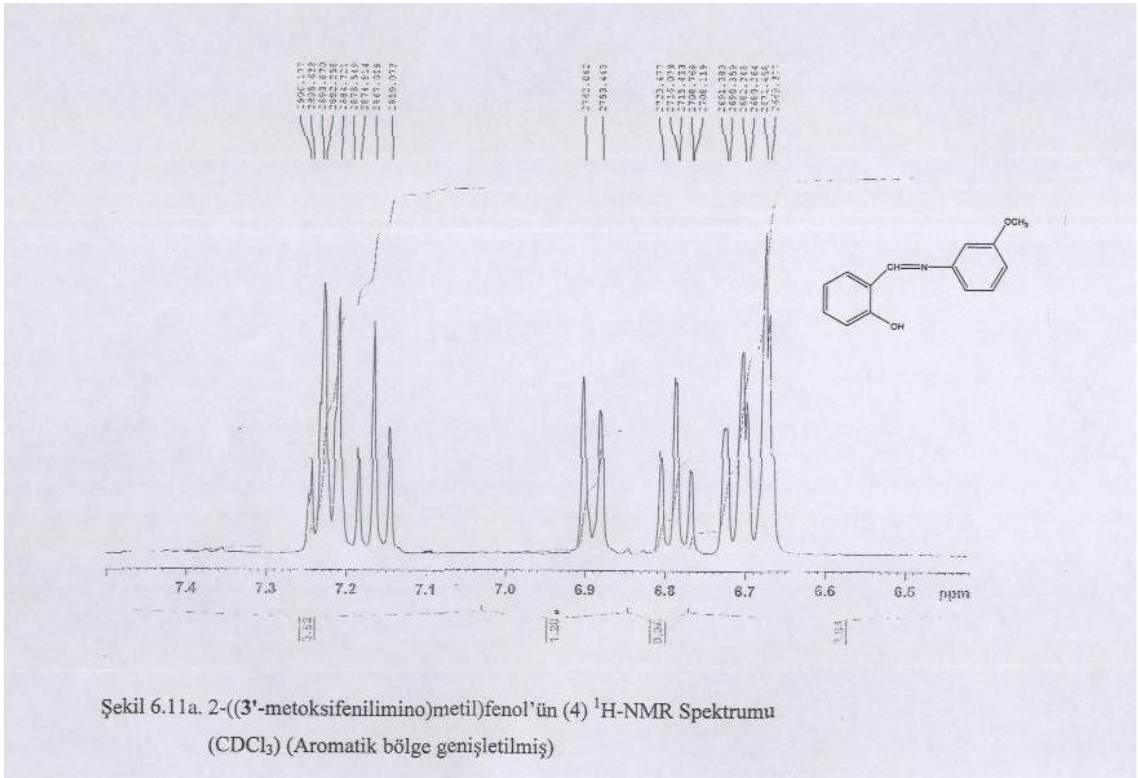




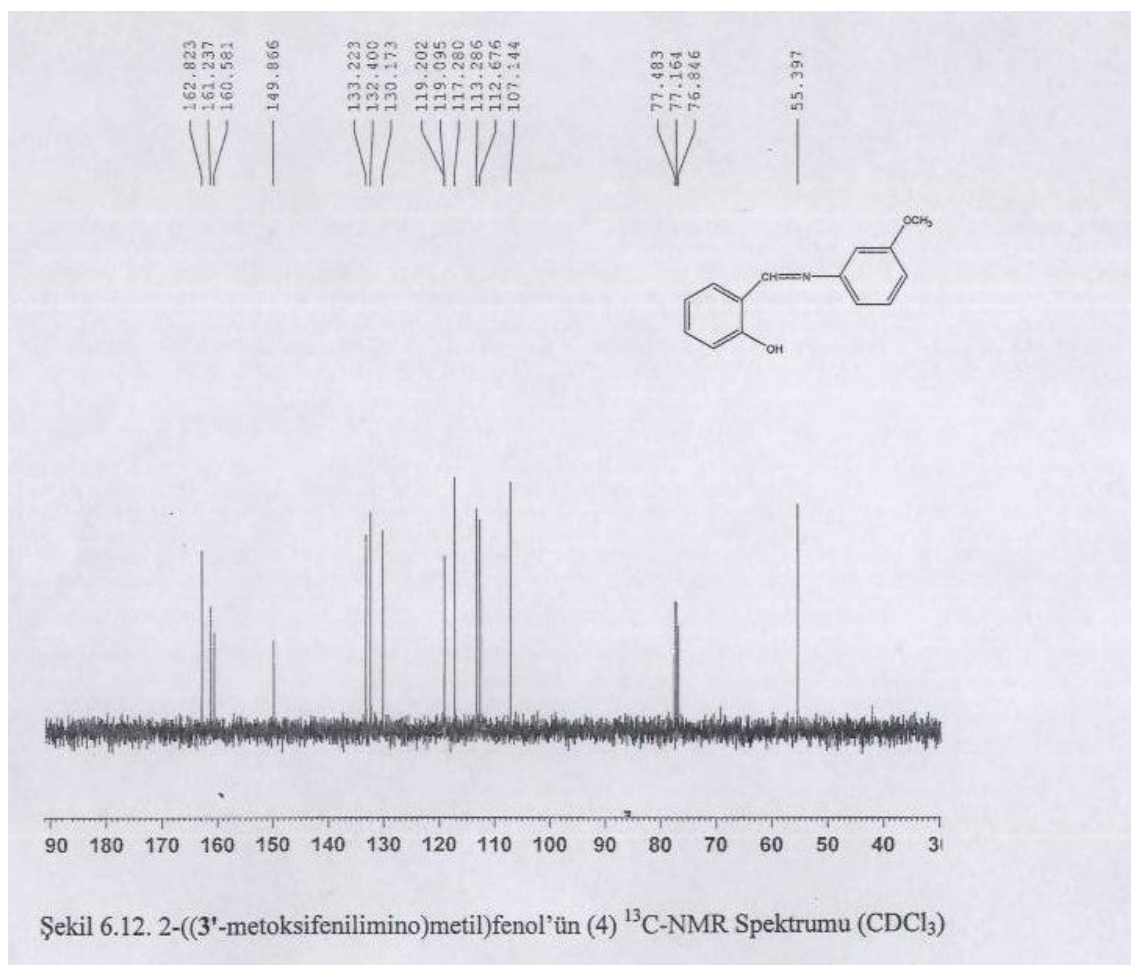


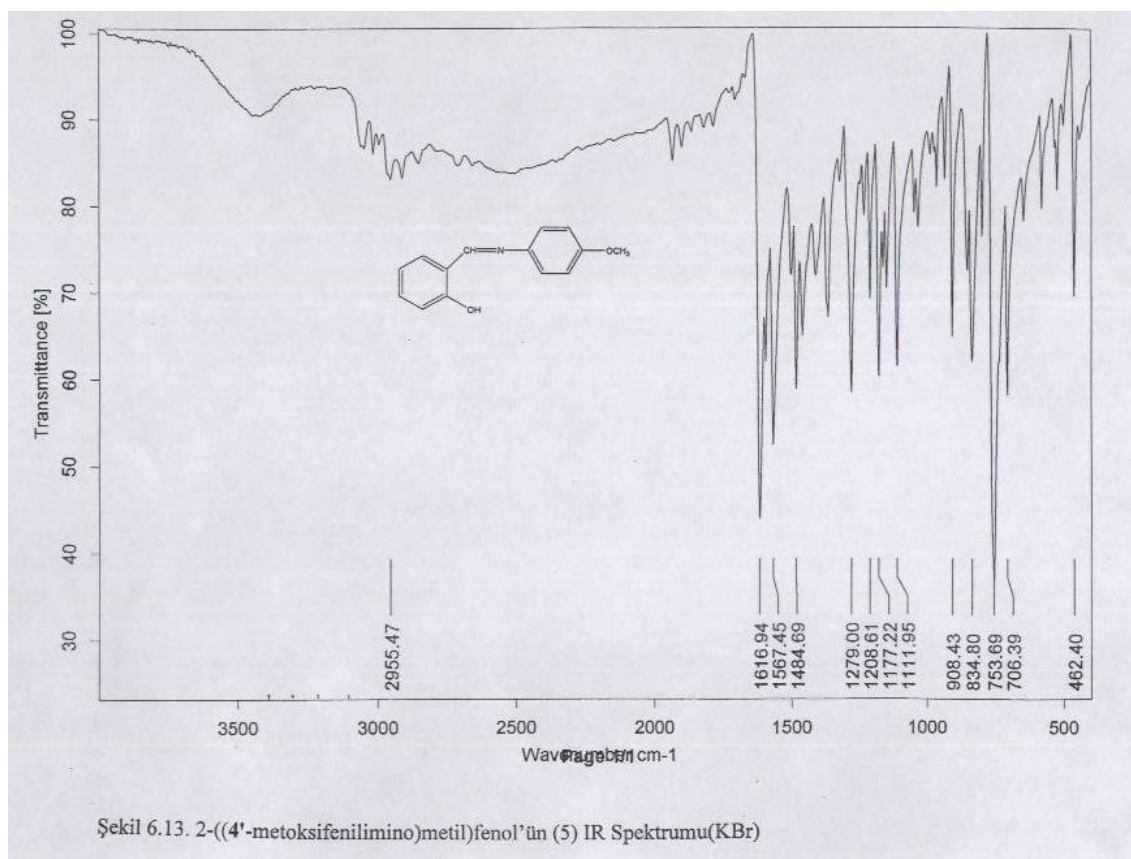


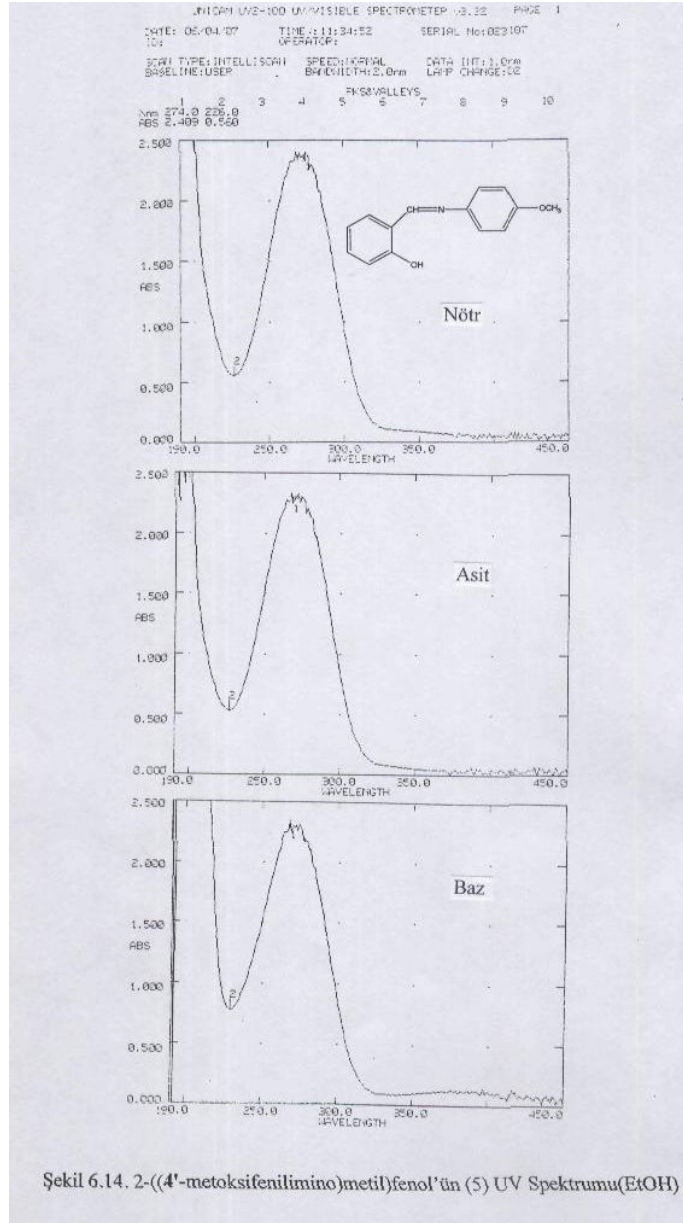
Şekil 6.11. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün ($^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3))

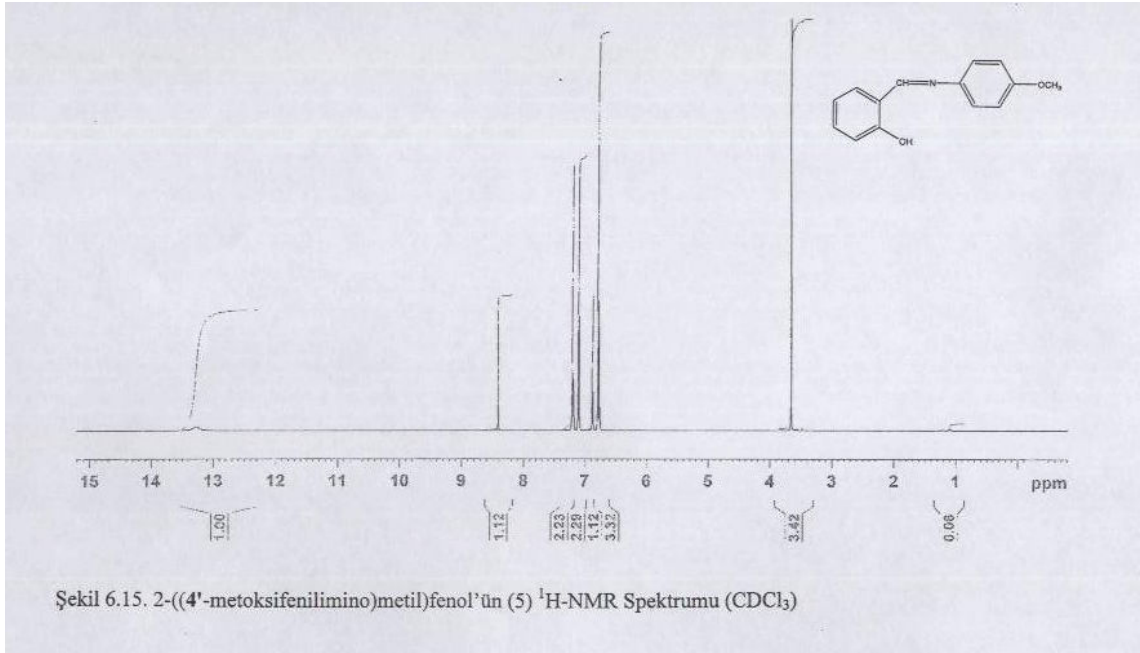


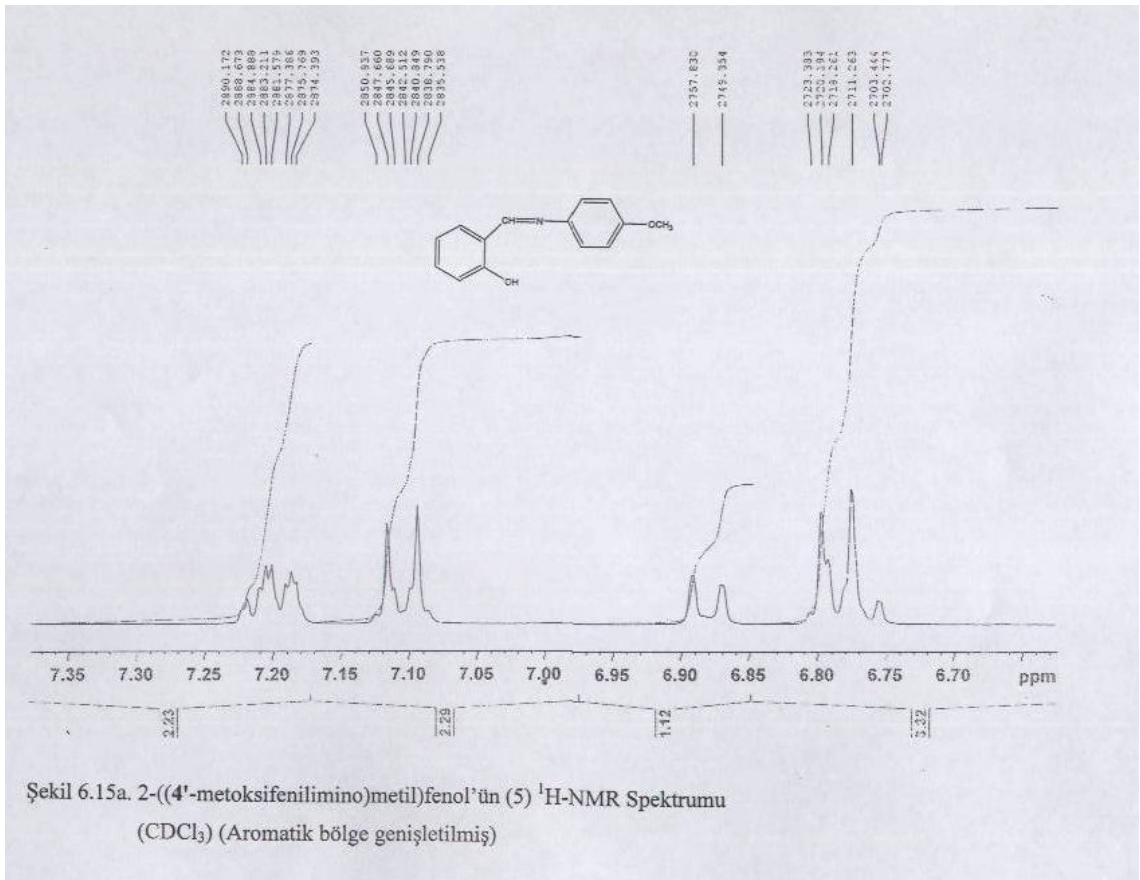
Şekil 6.11a. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu
(CDCl_3) (Aromatik bölge genişletilmiş)

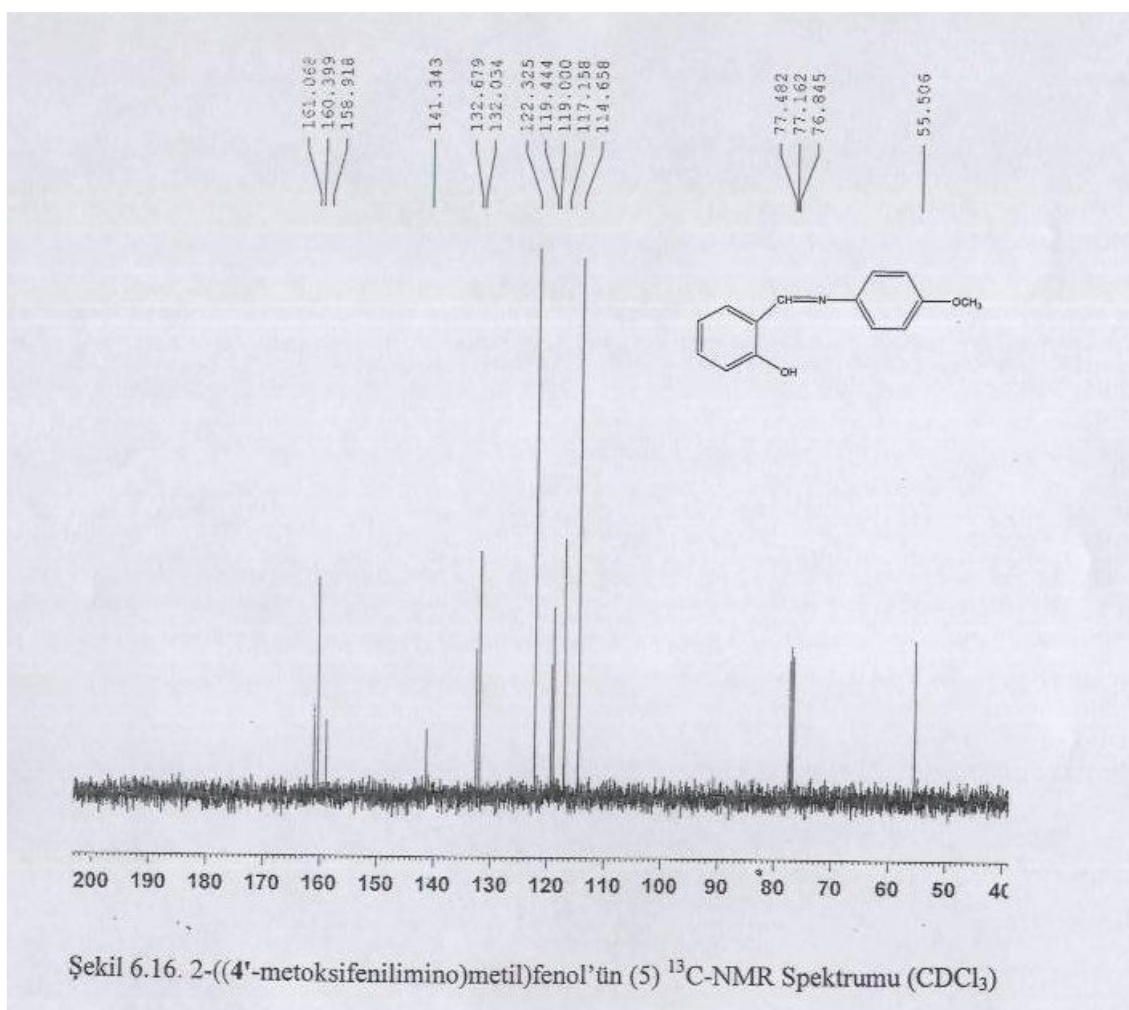


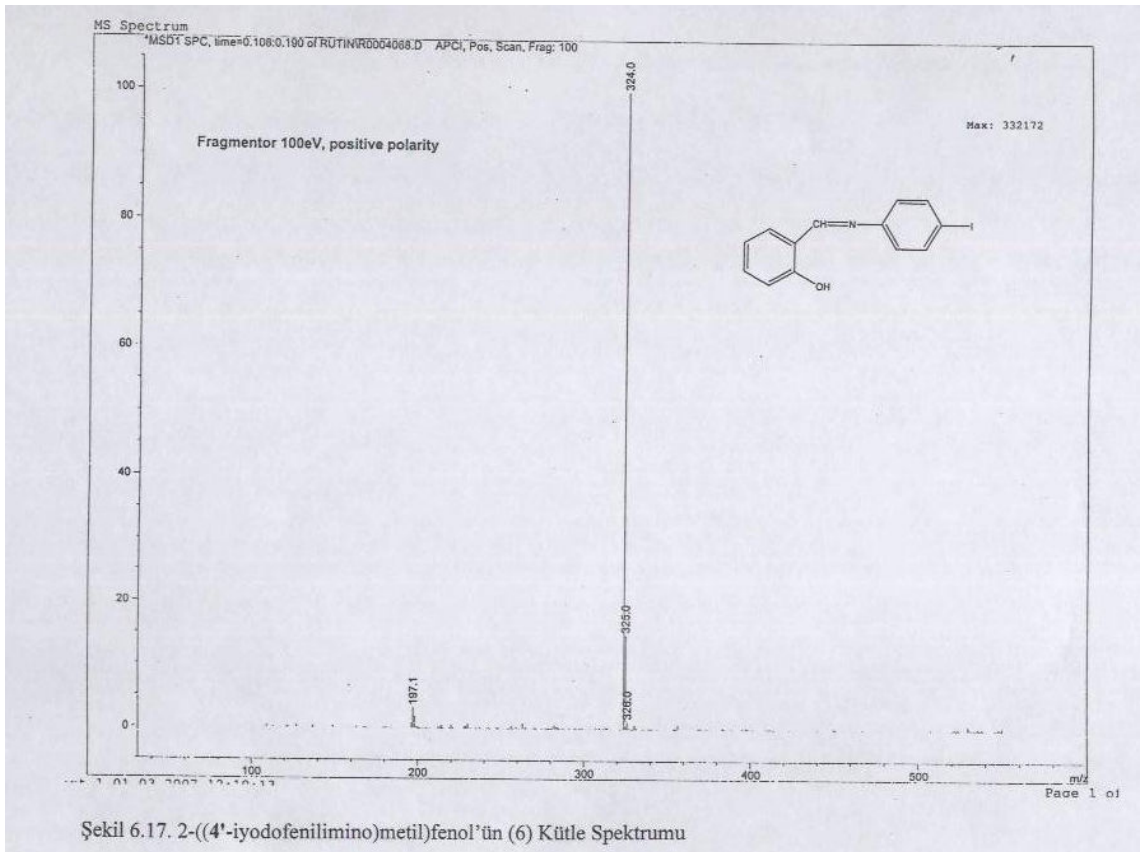




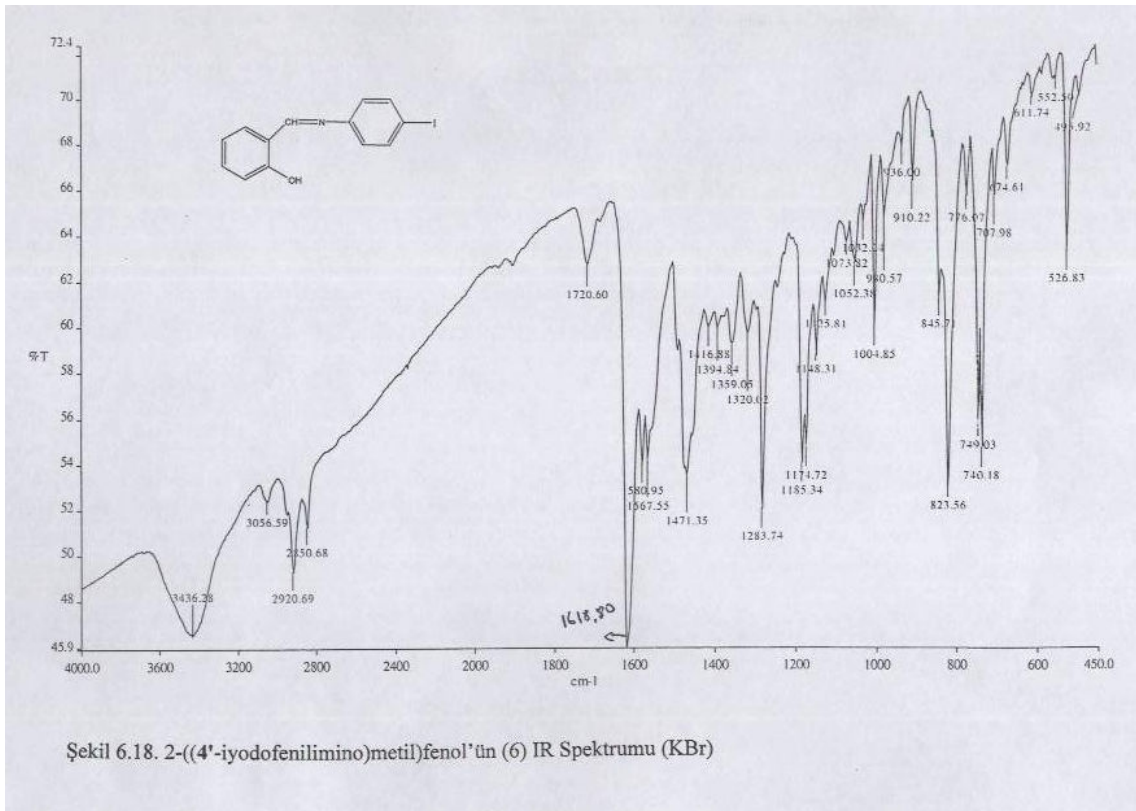


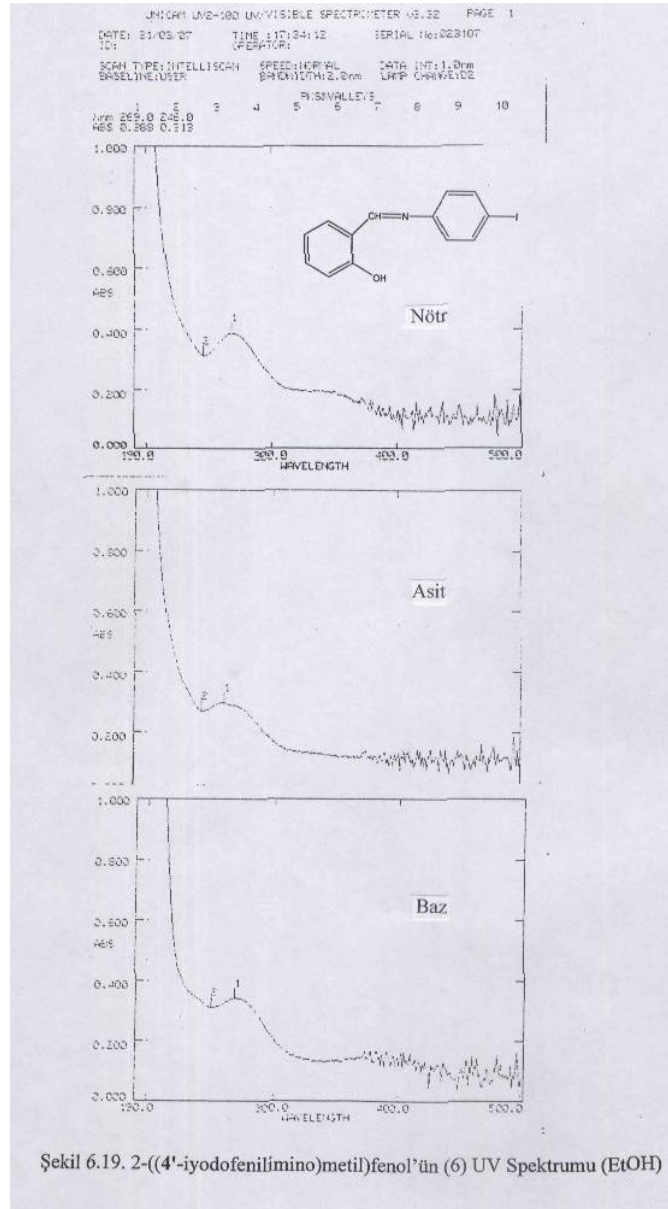


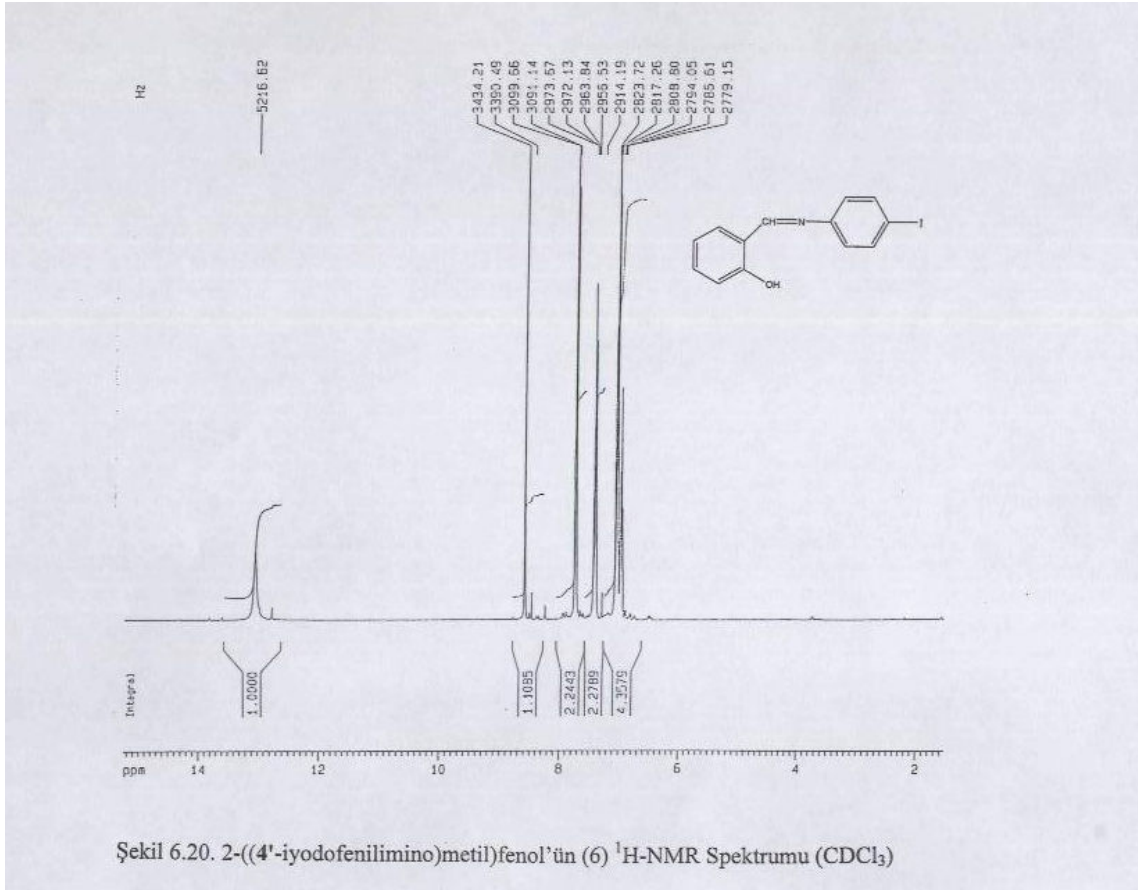




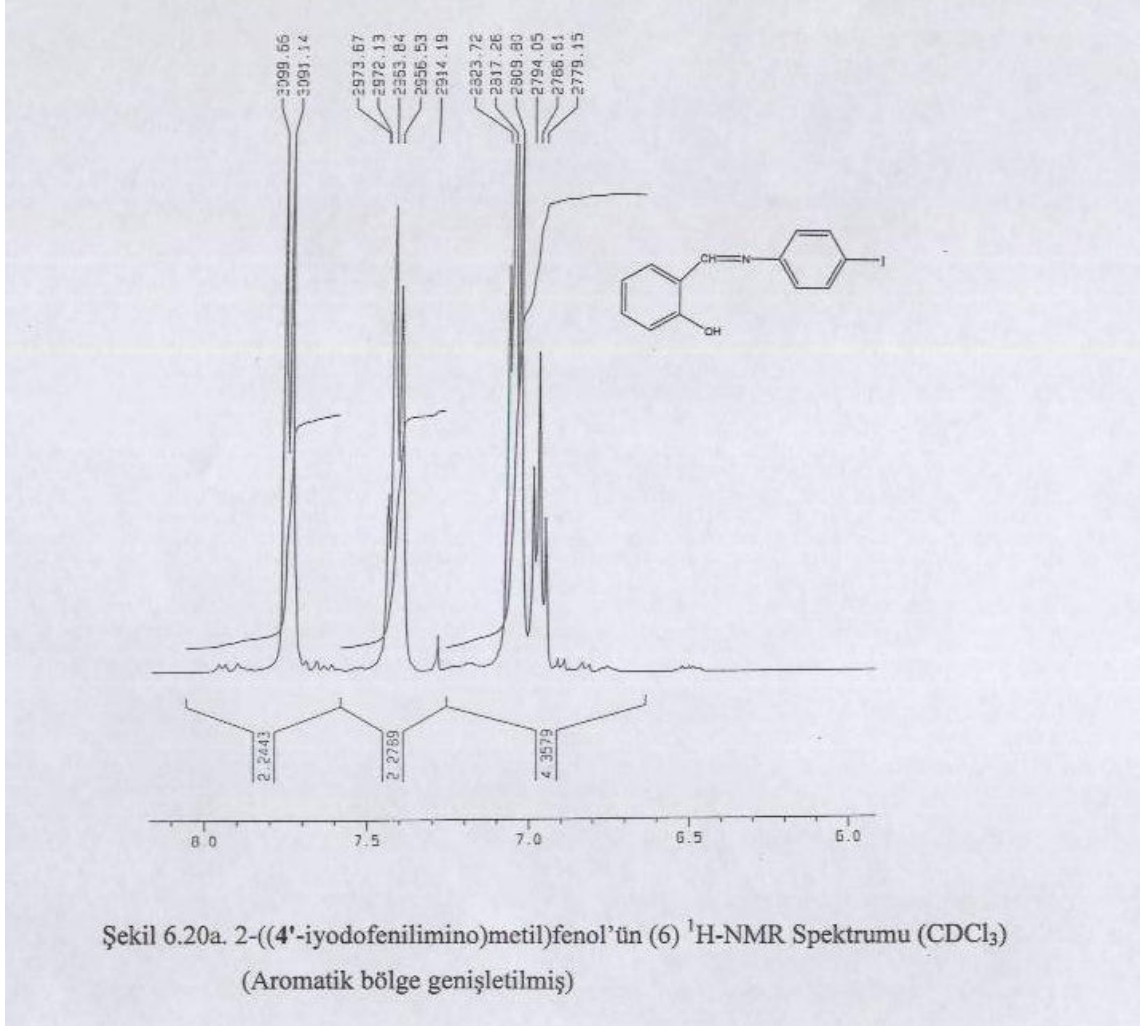
Şekil 6.17. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) Kütle Spektrumu

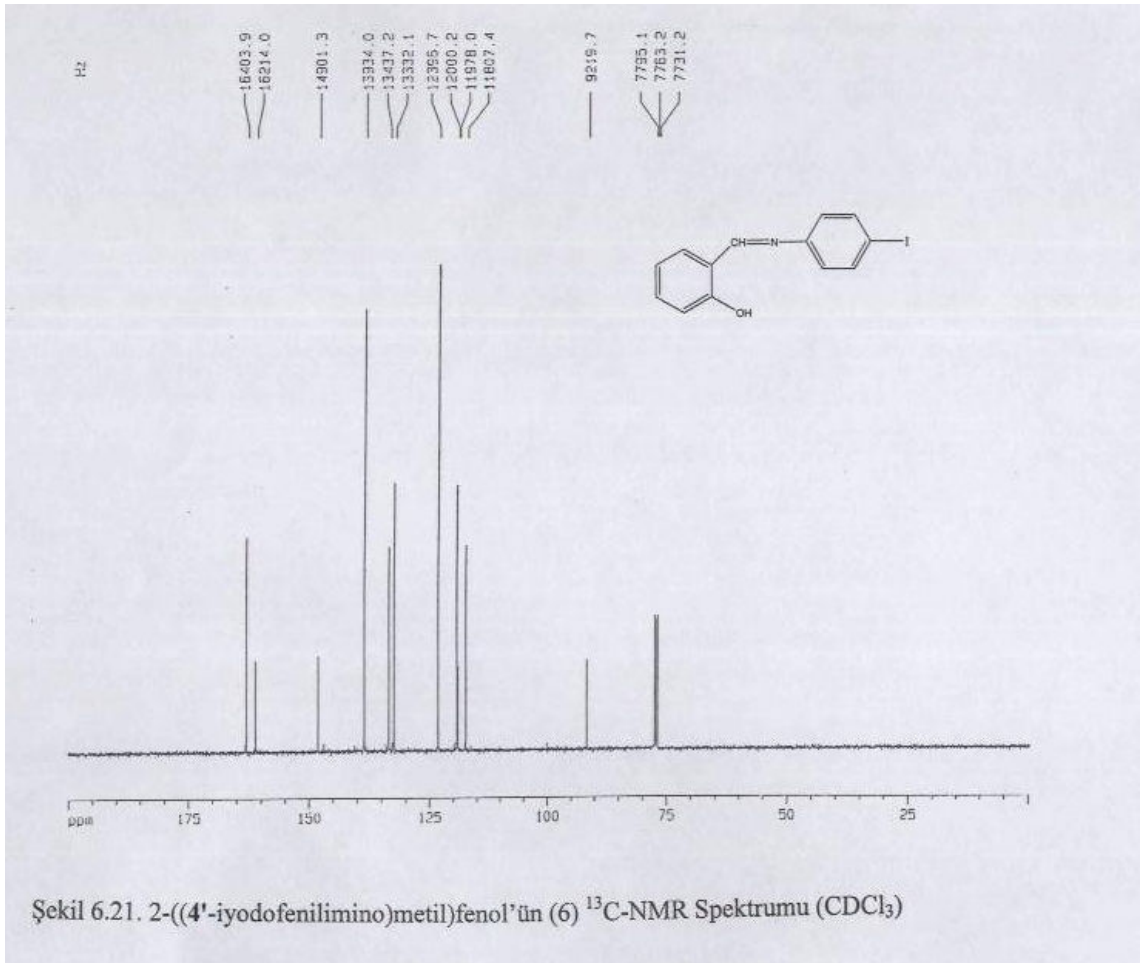


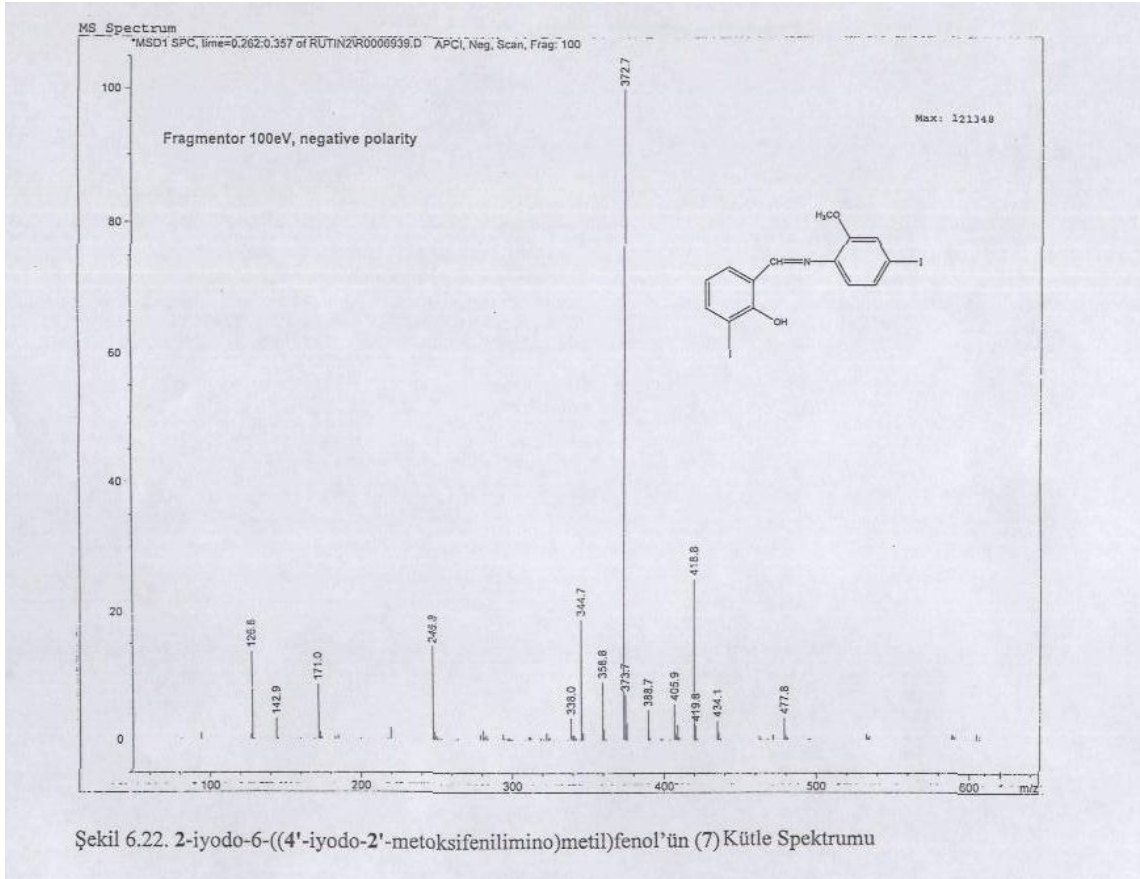


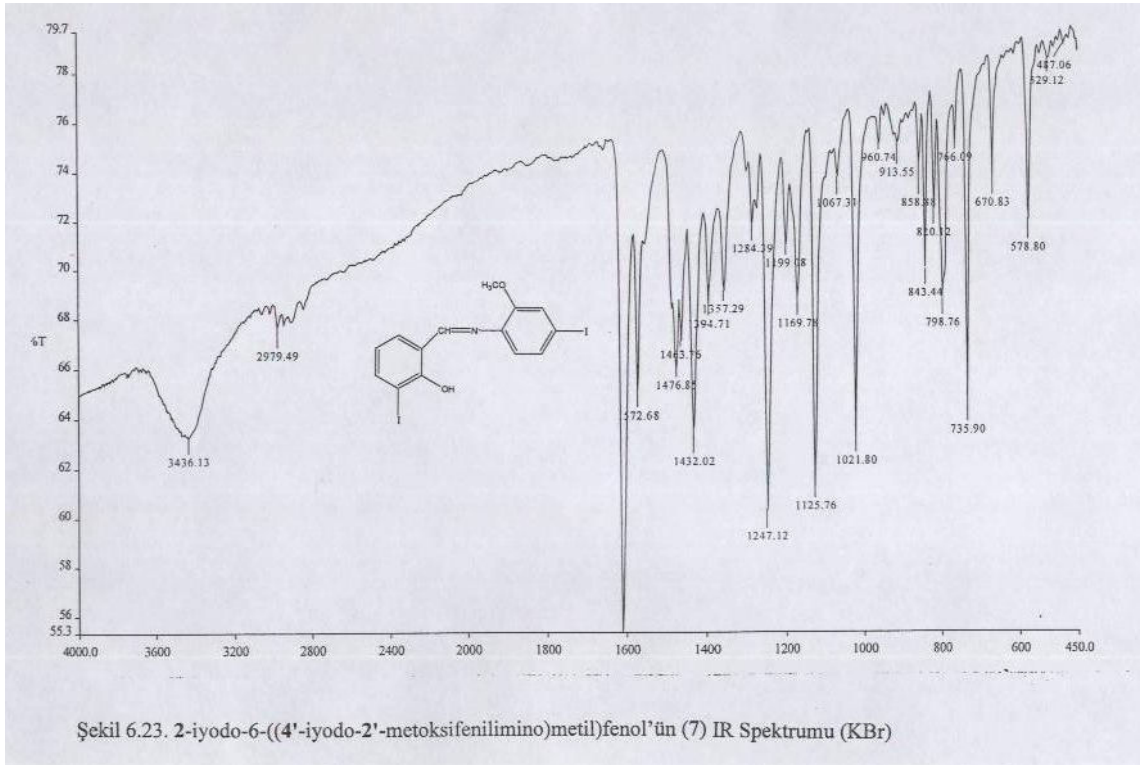


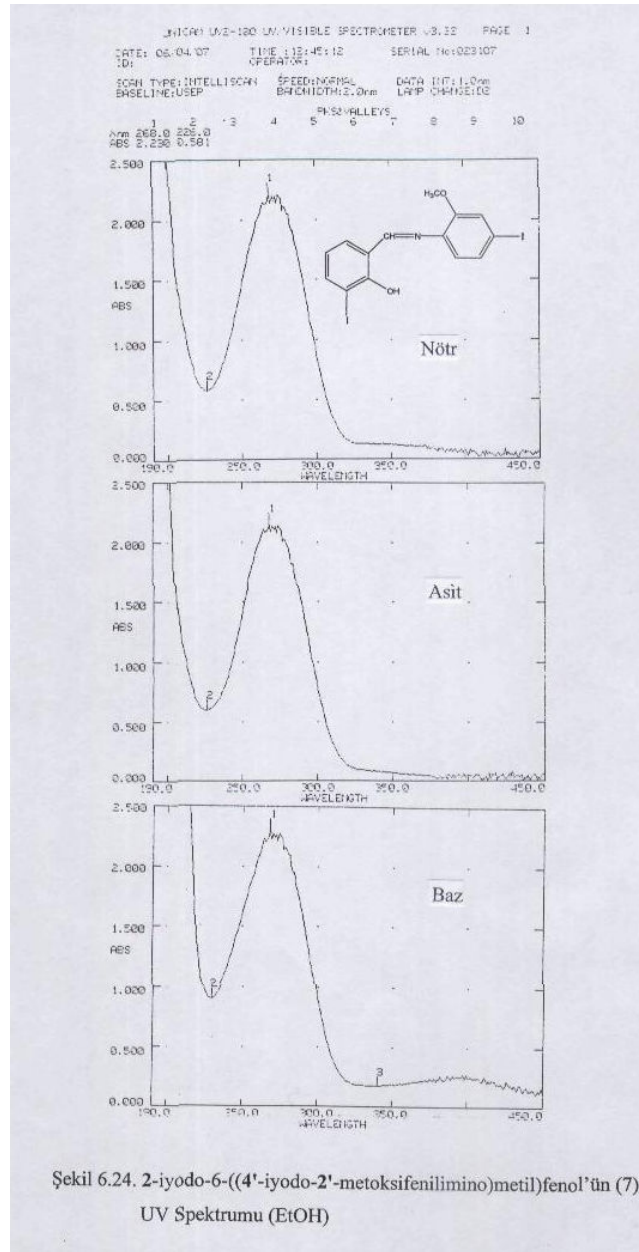
Şekil 6.20. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl₃)

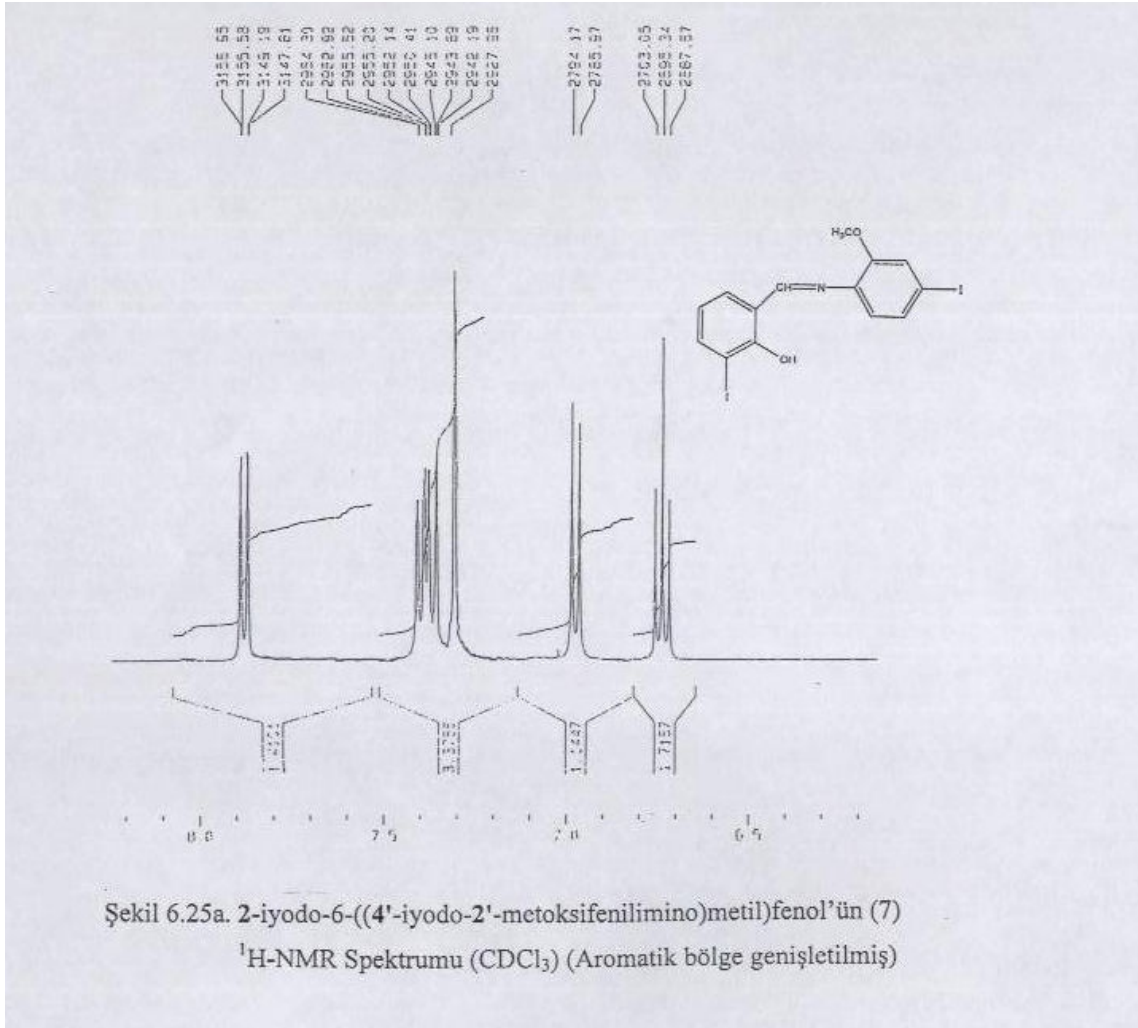




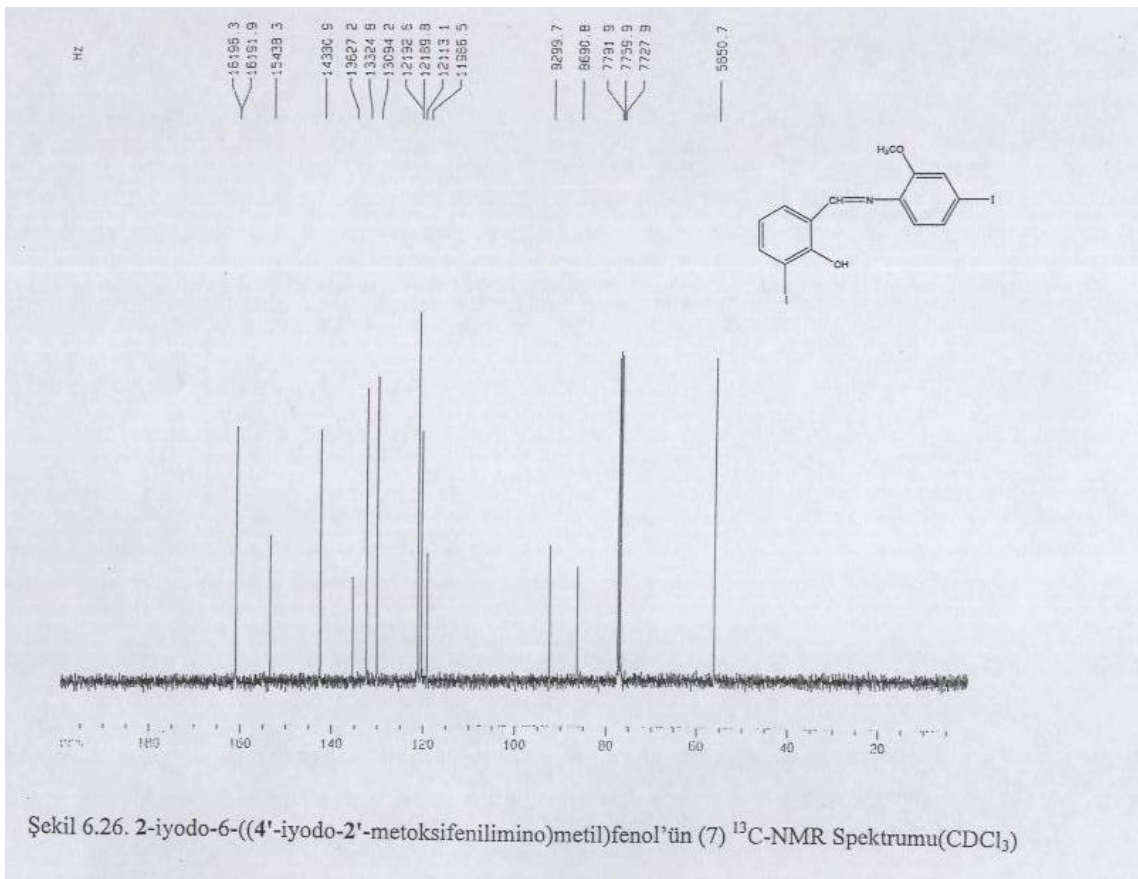




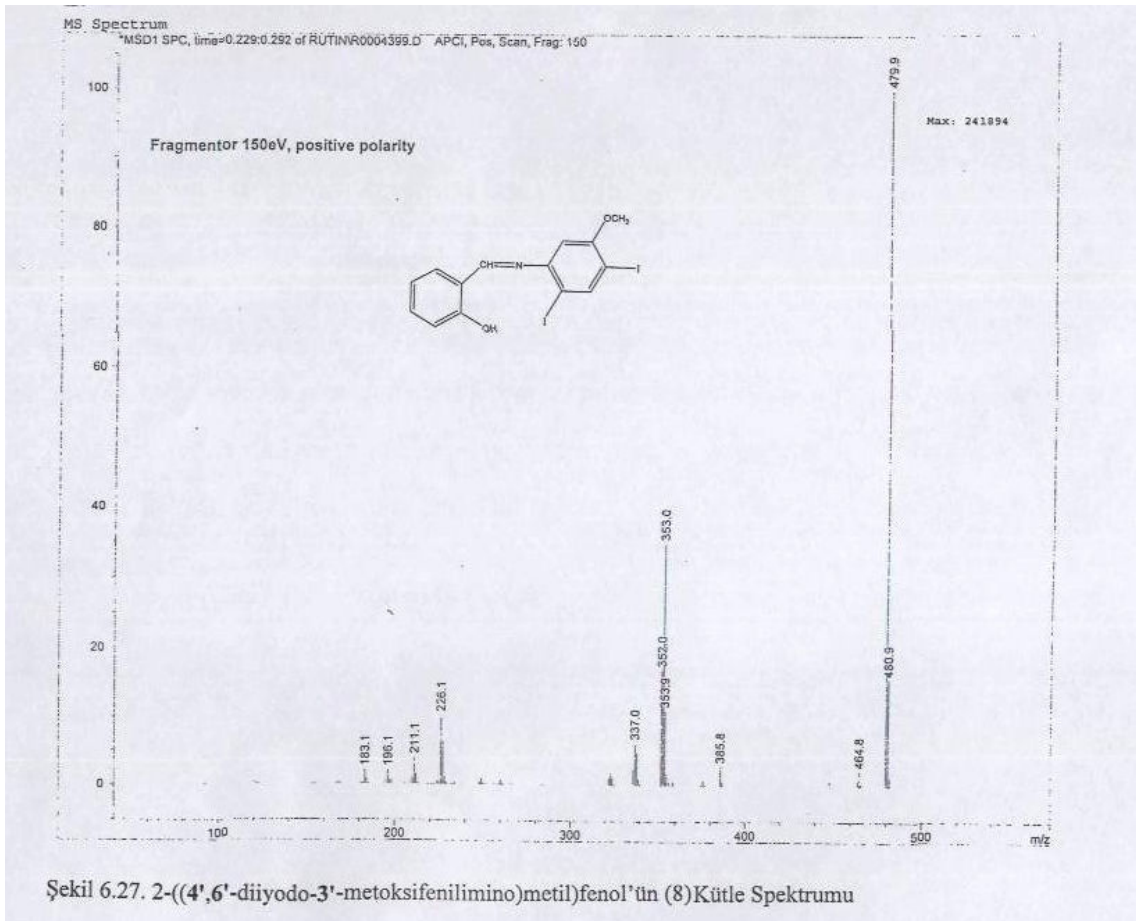


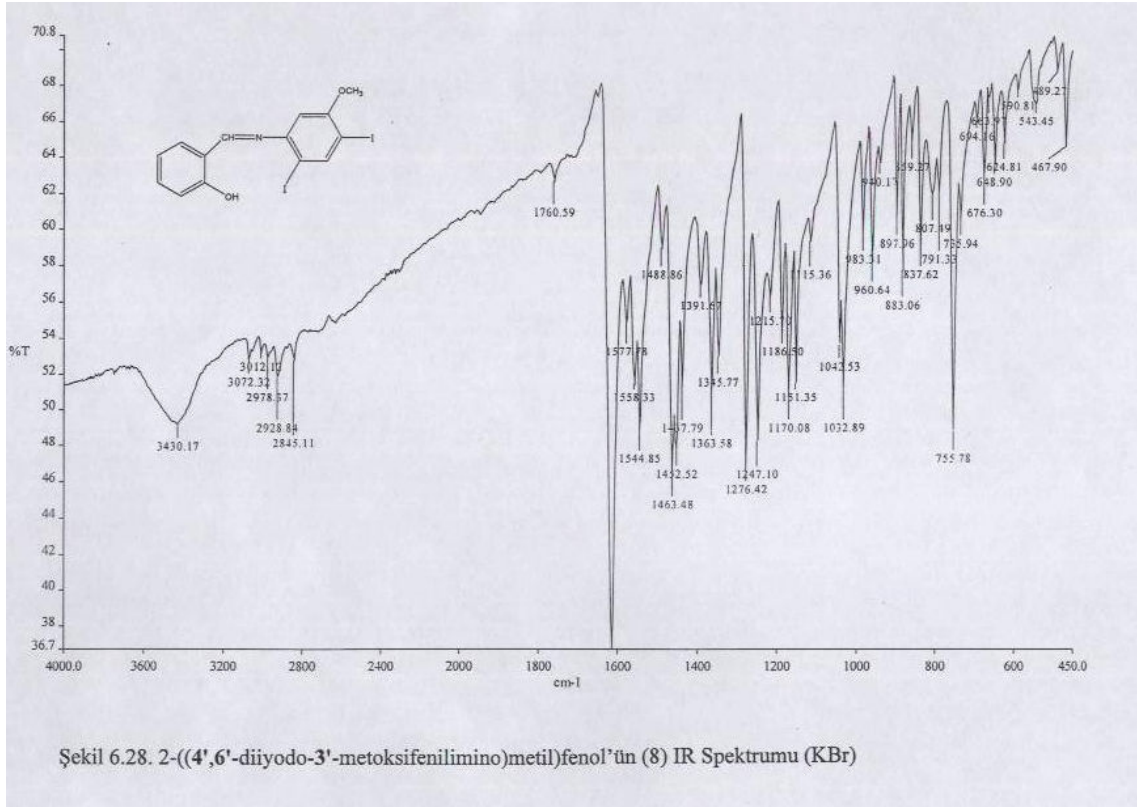


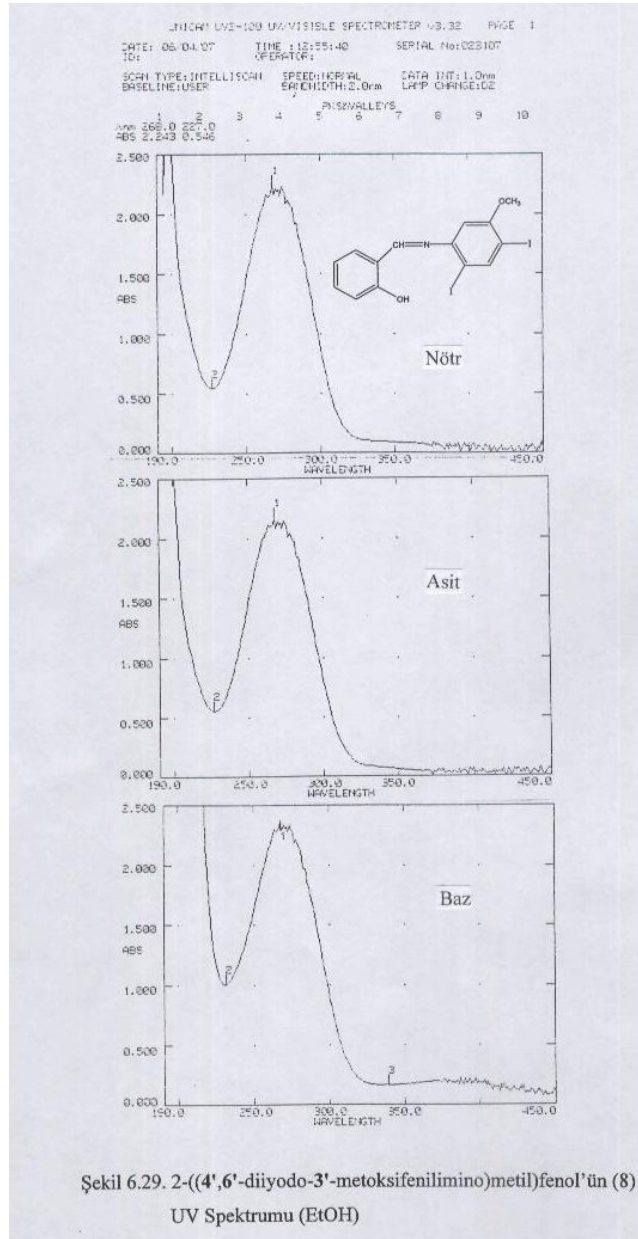
Şekil 6.25a. 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (7)
¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)

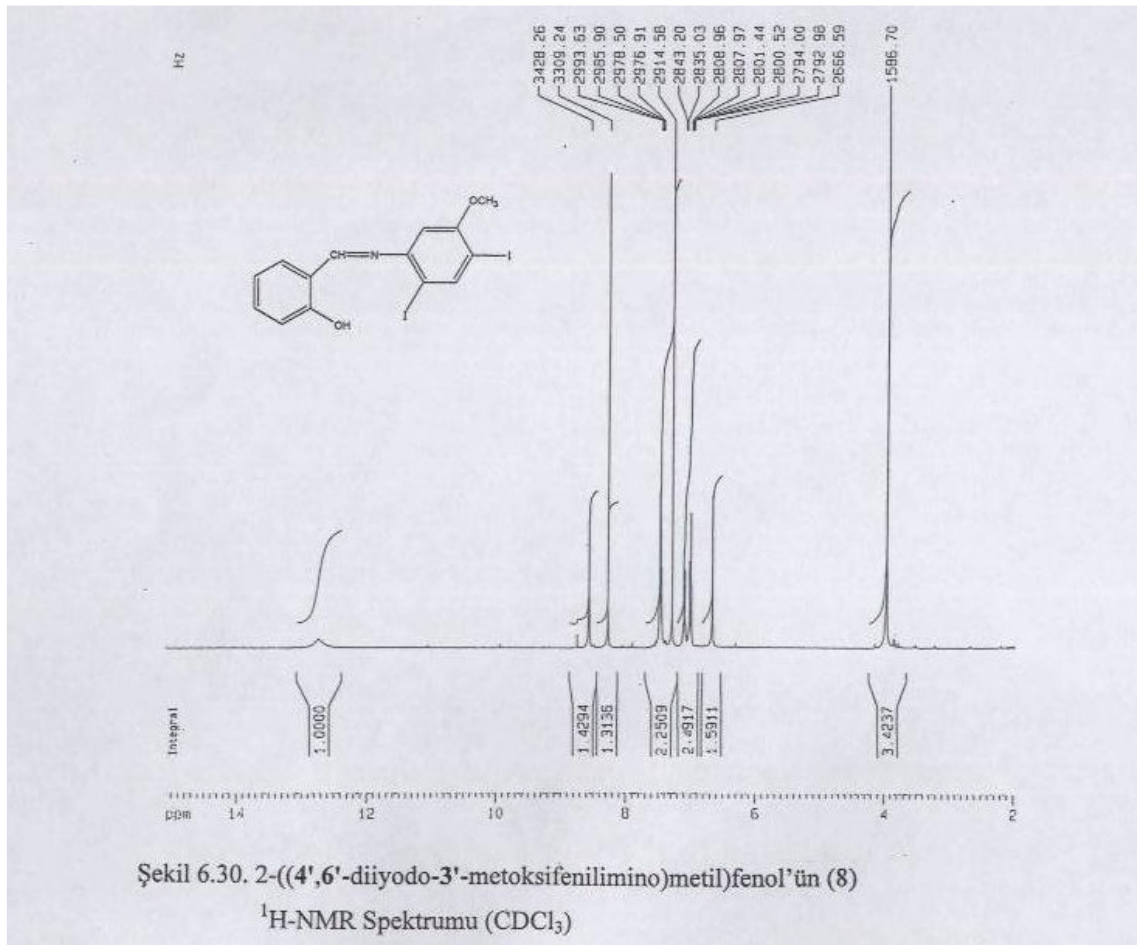


Şekil 6.26. 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (7) ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3)

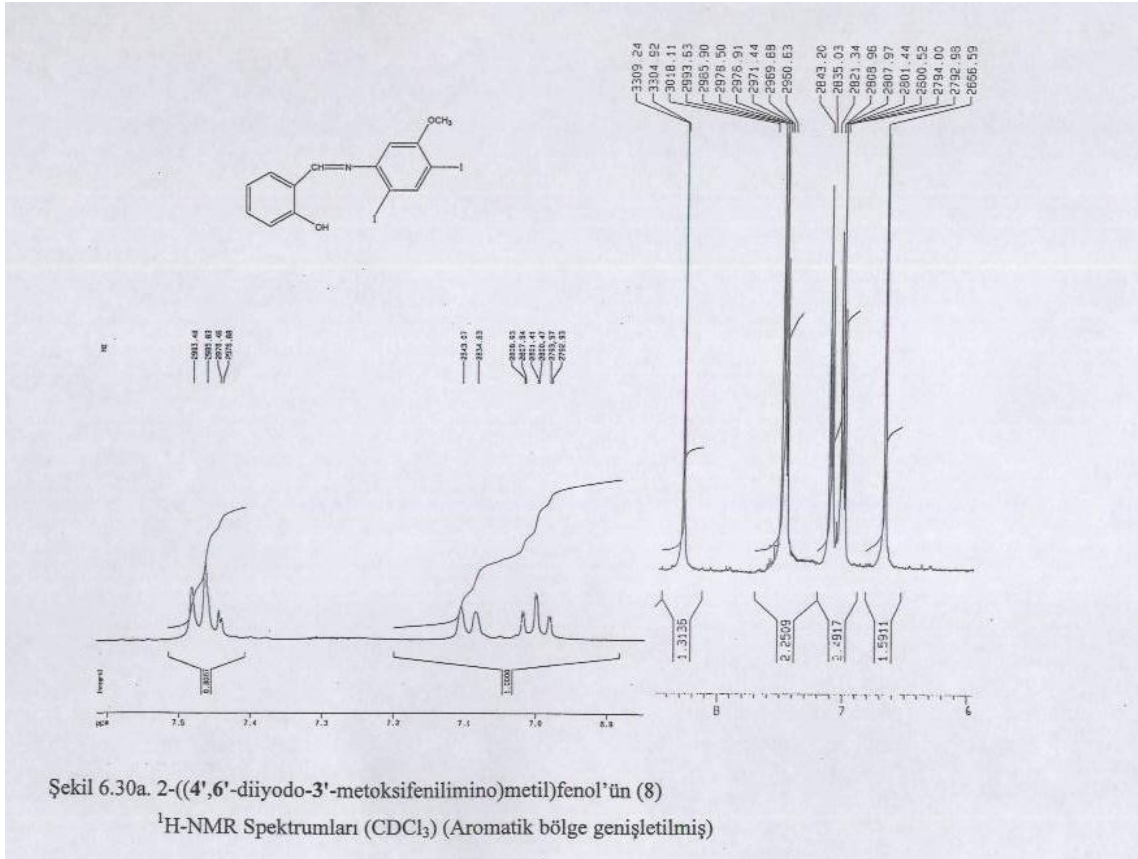






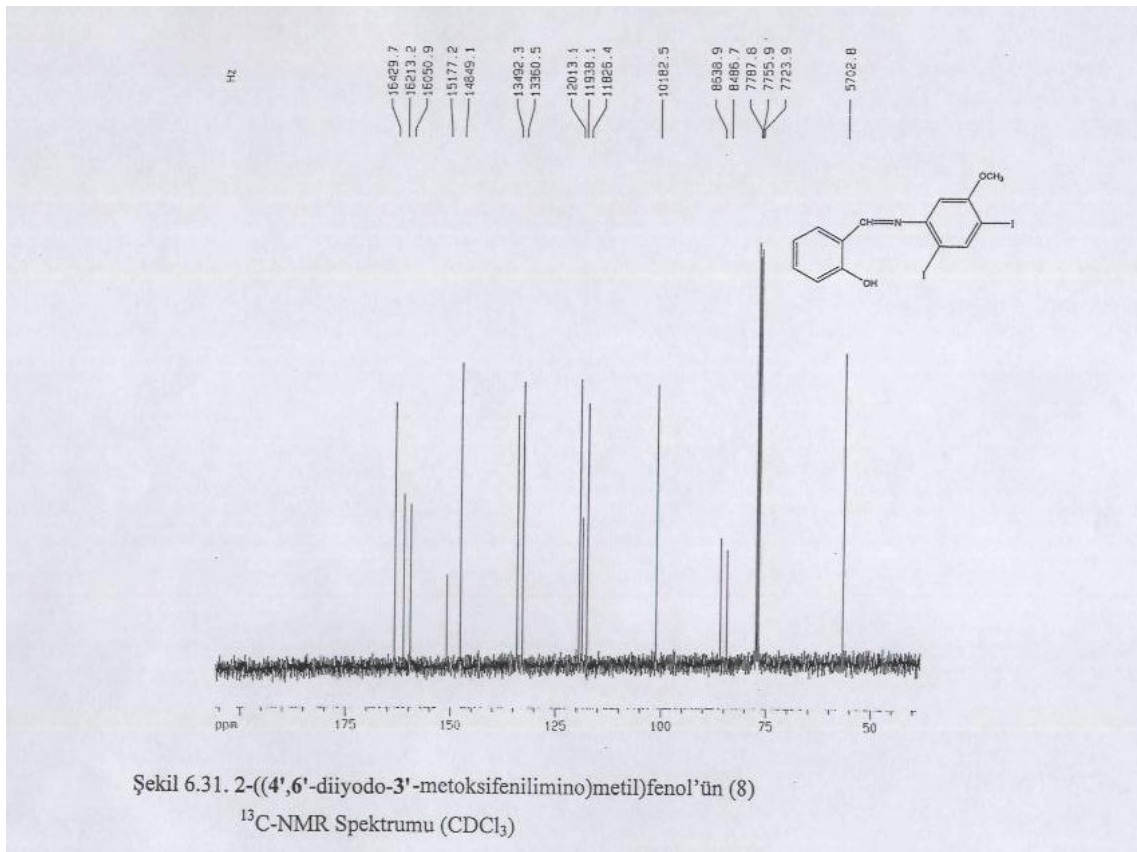


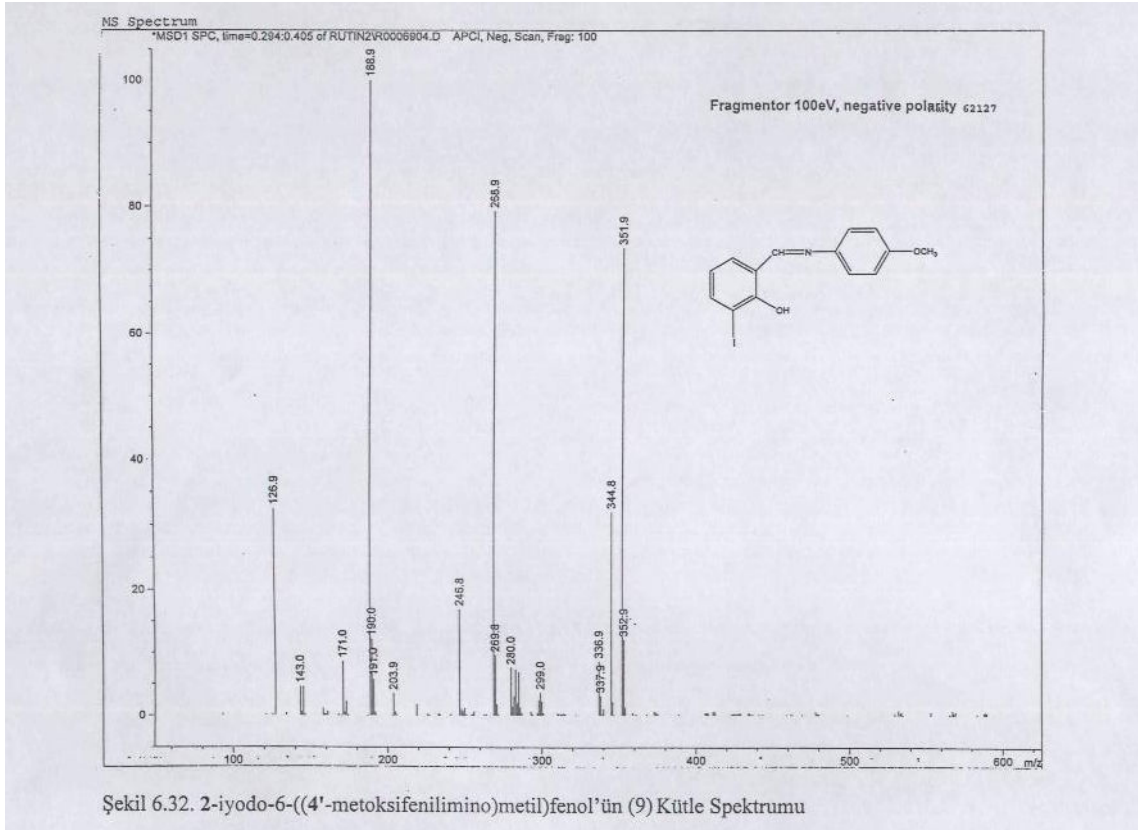
Şekil 6.30. 2-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)methyl)fenol'ün (8) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

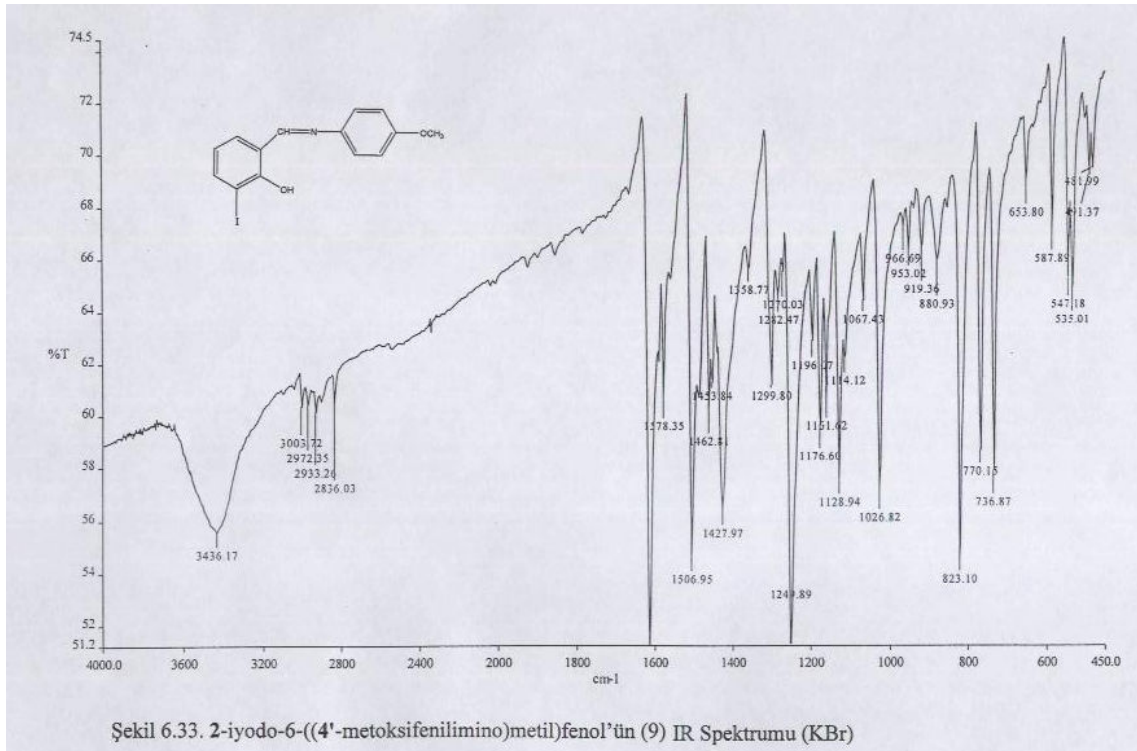


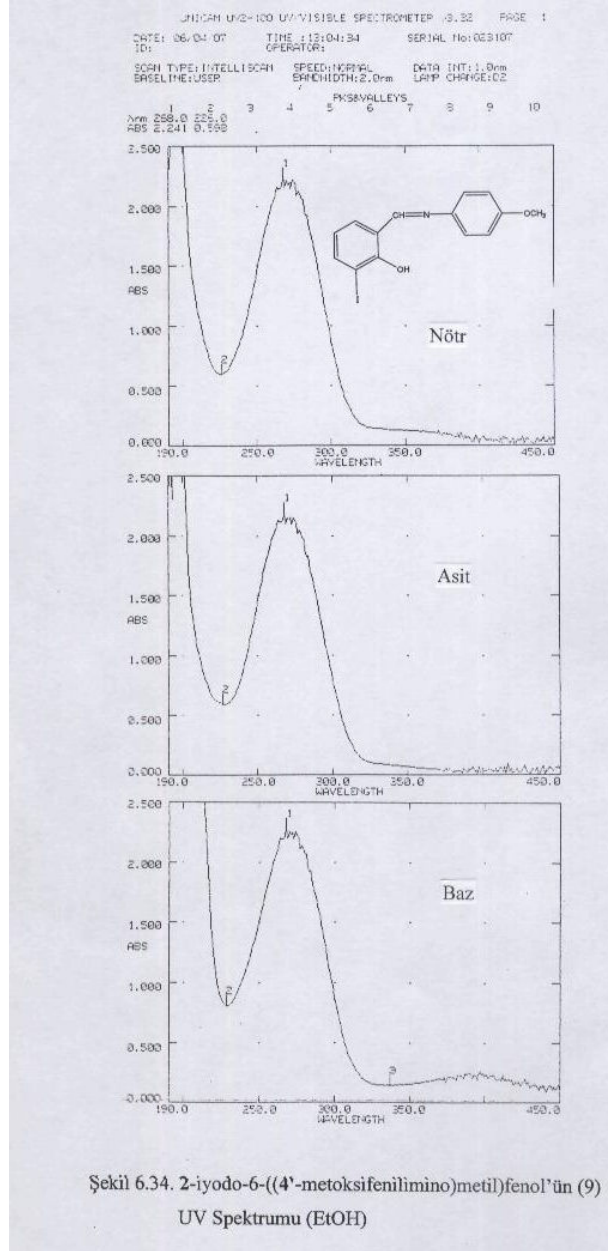
Şekil 6.30a. 2-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (8)

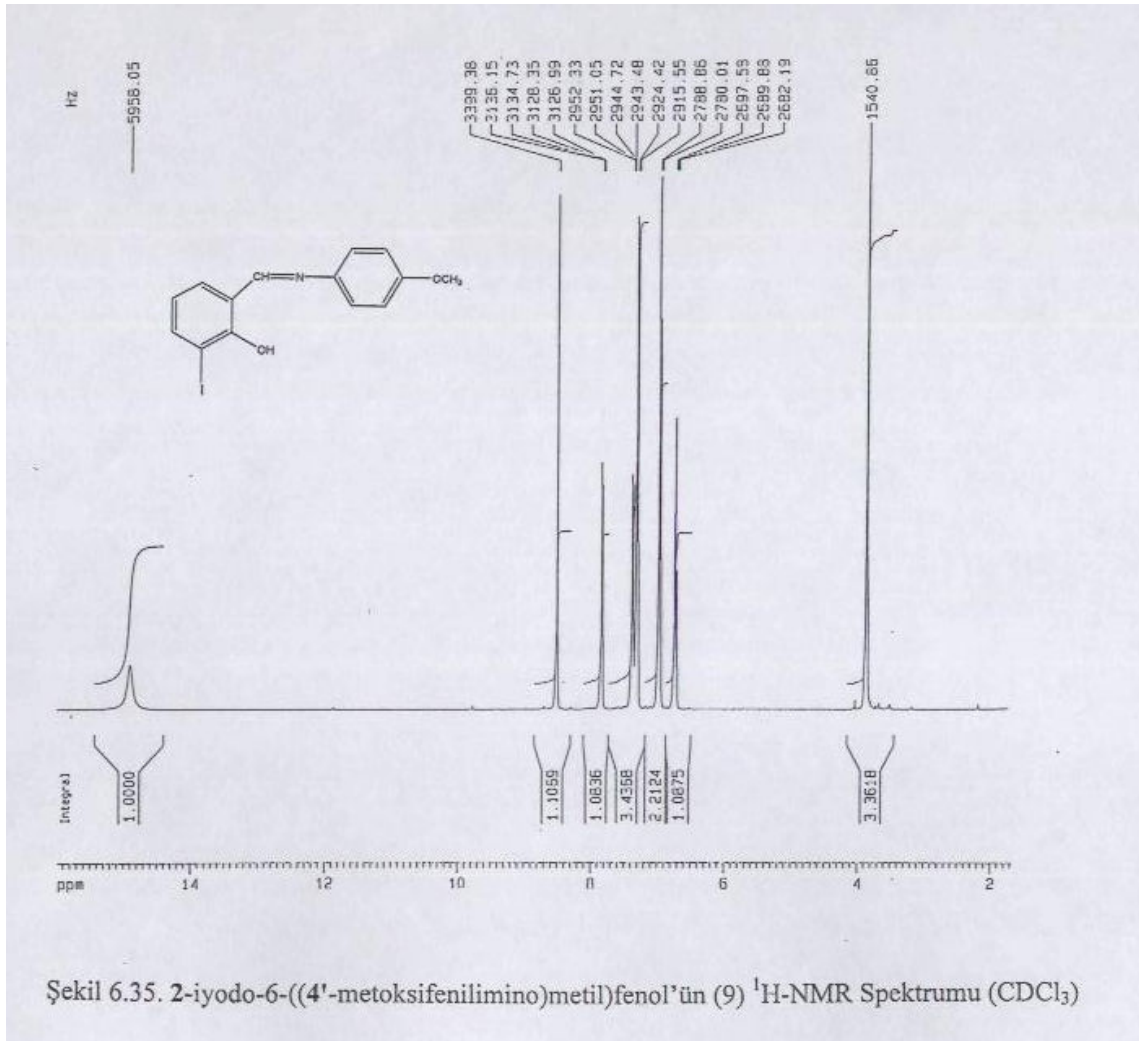
¹H-NMR Spektrumları (CDCl₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)

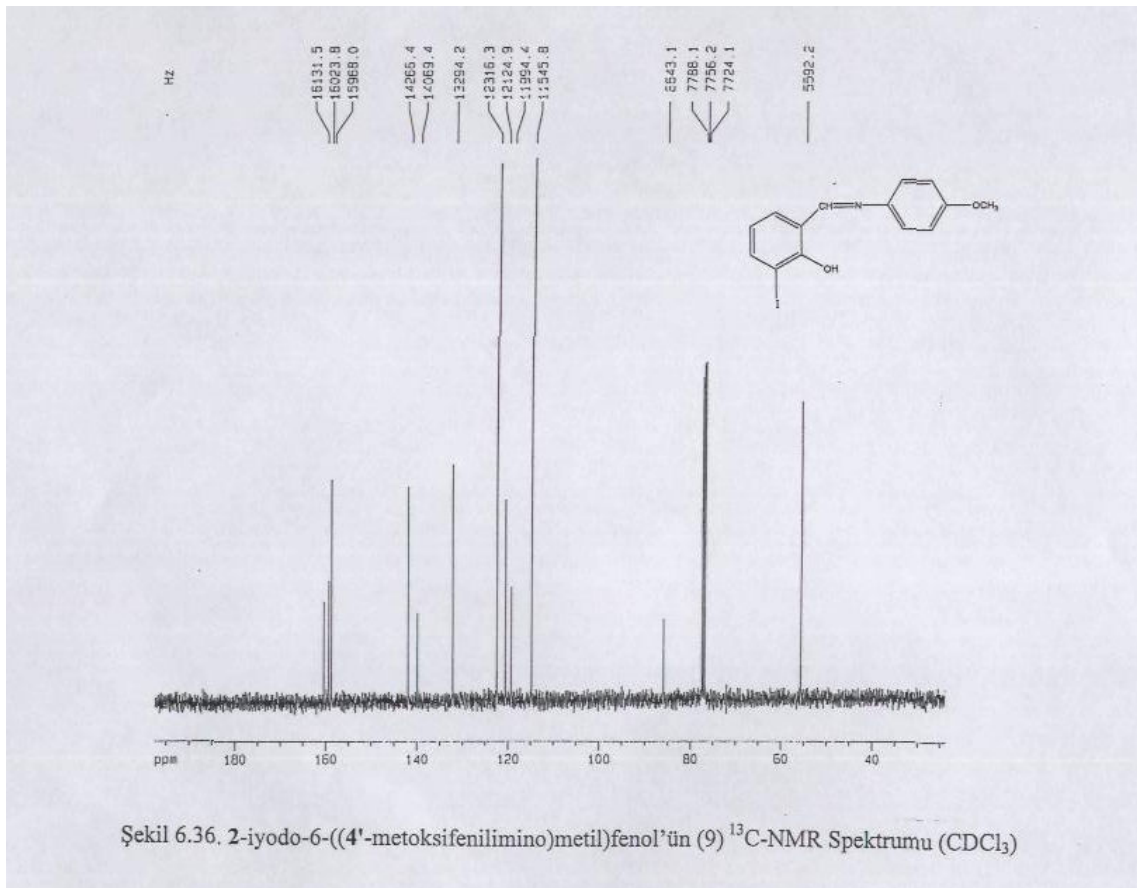


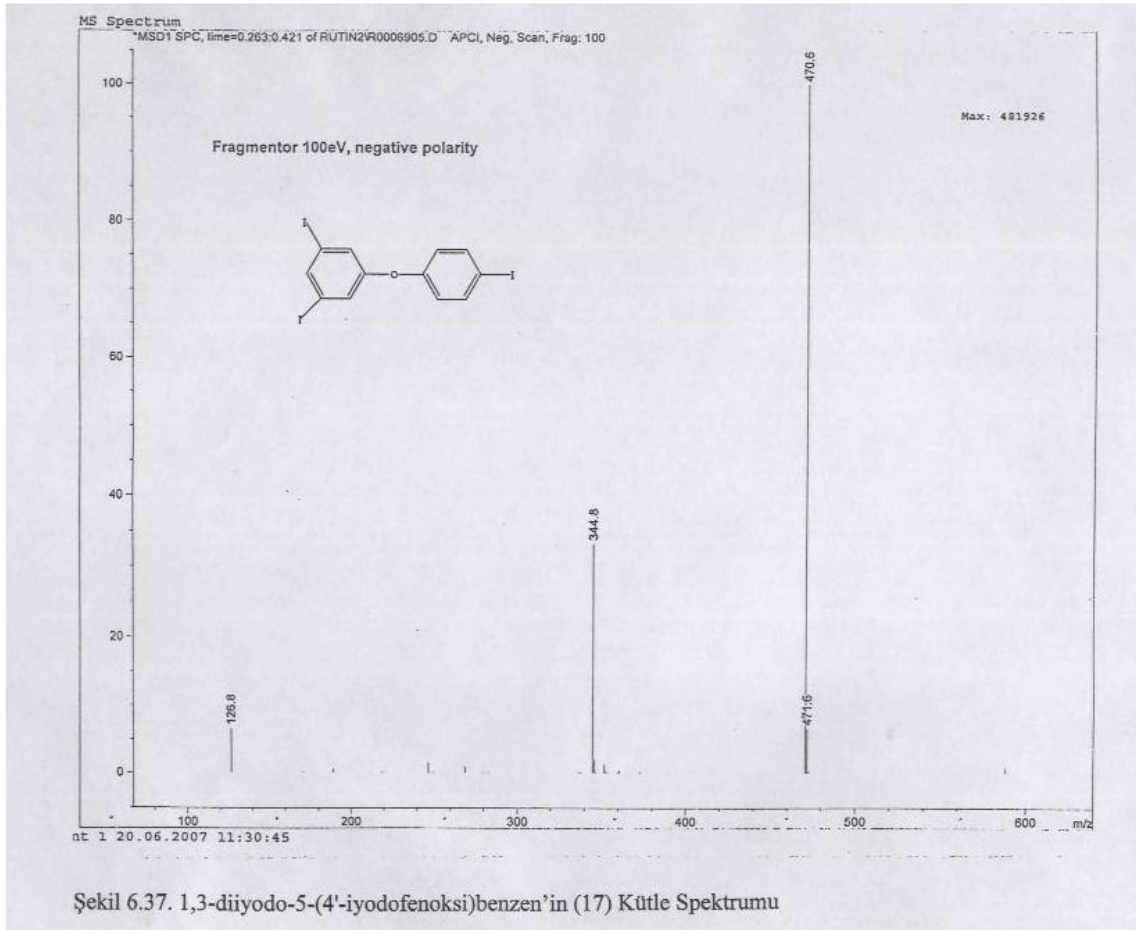


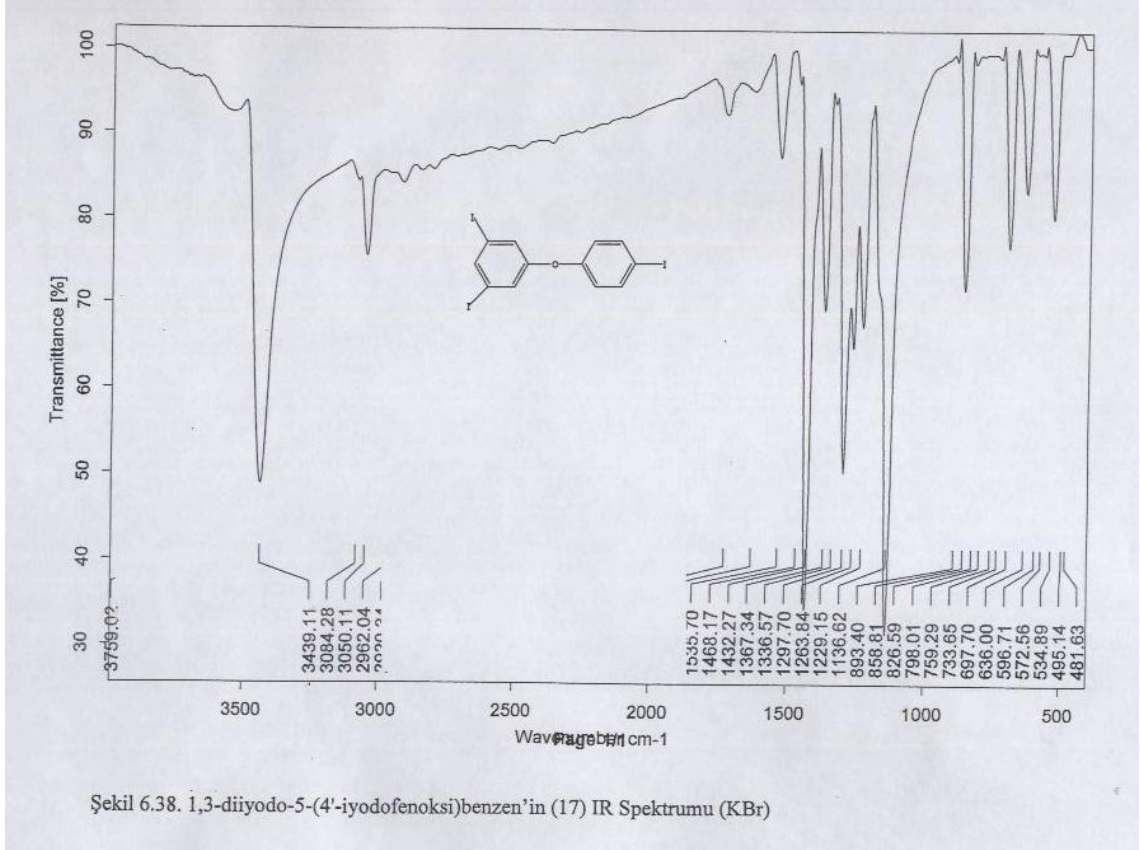


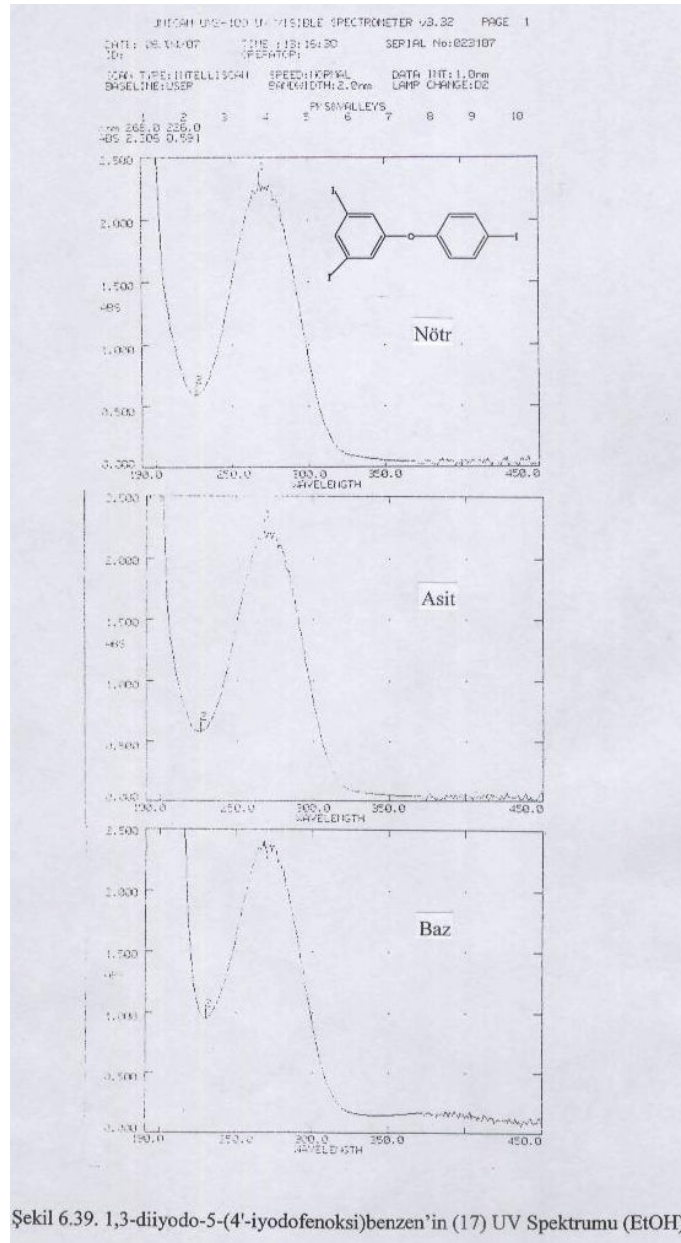


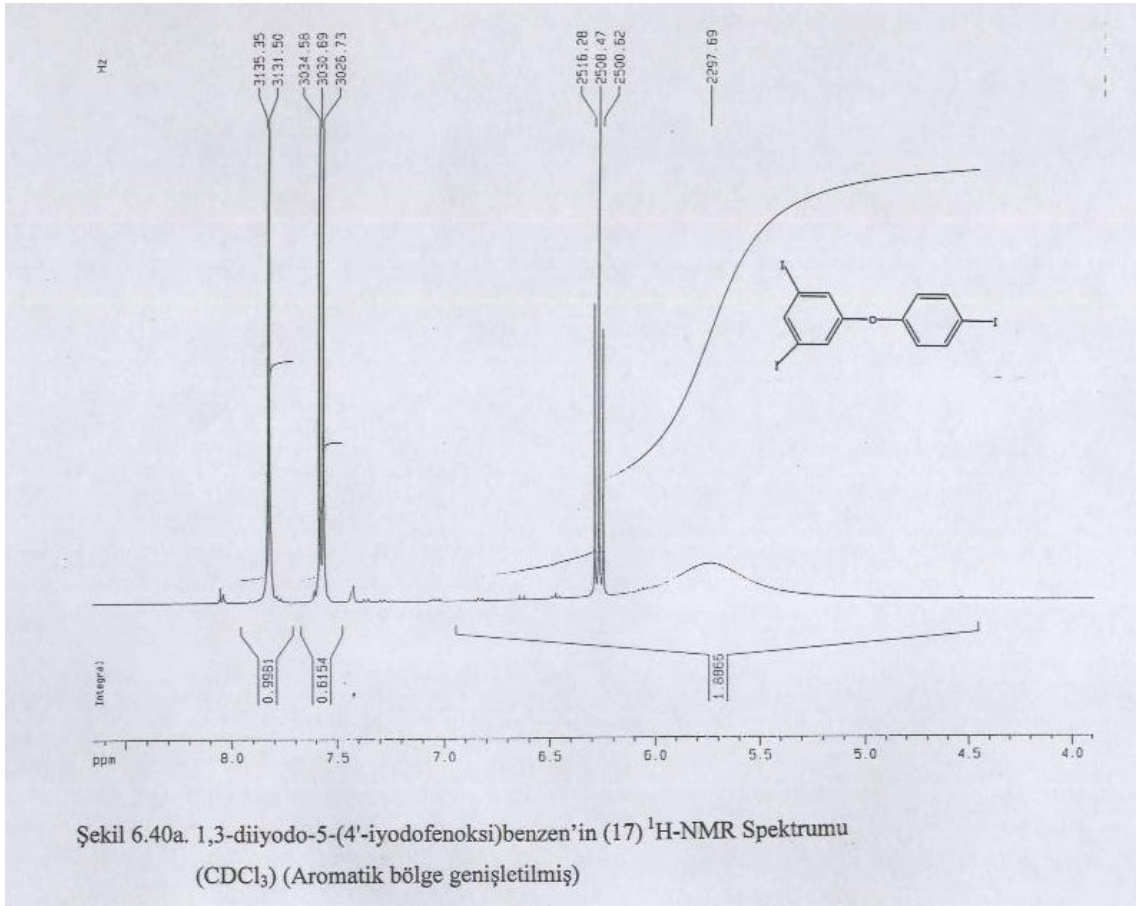




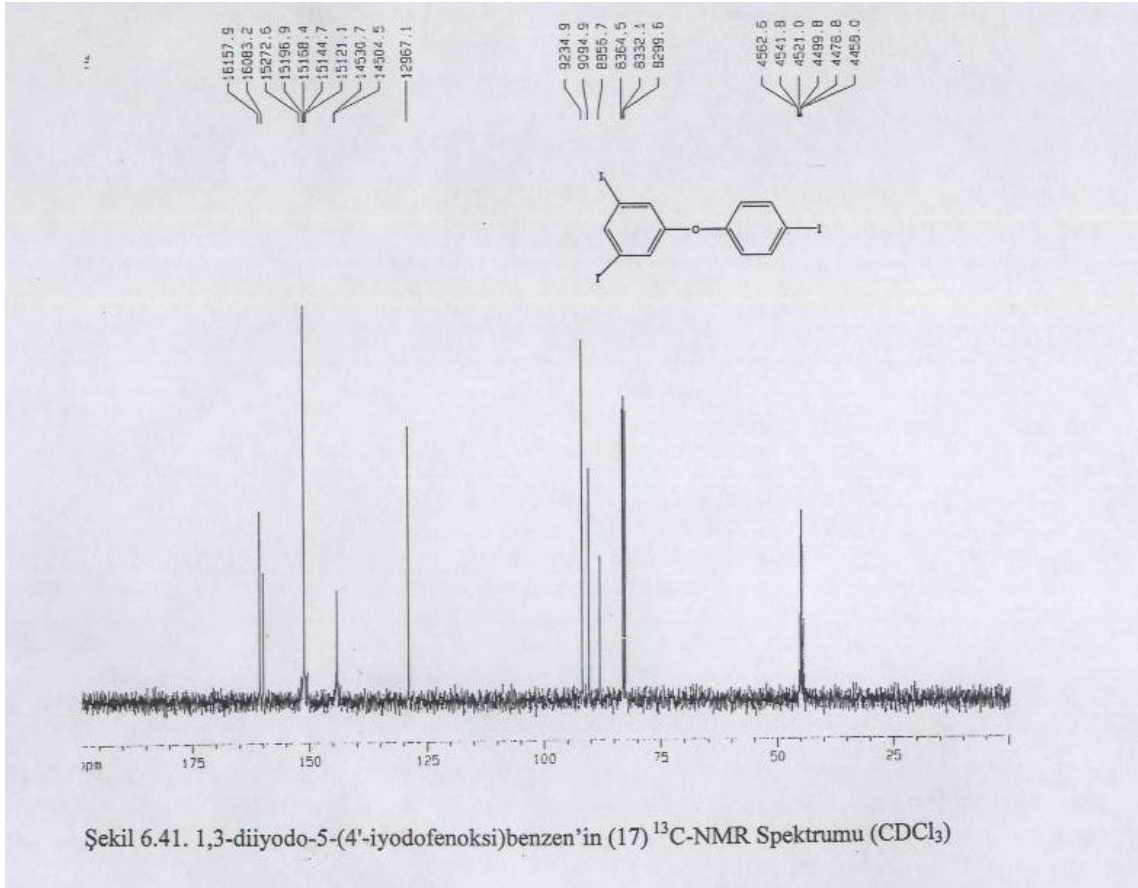


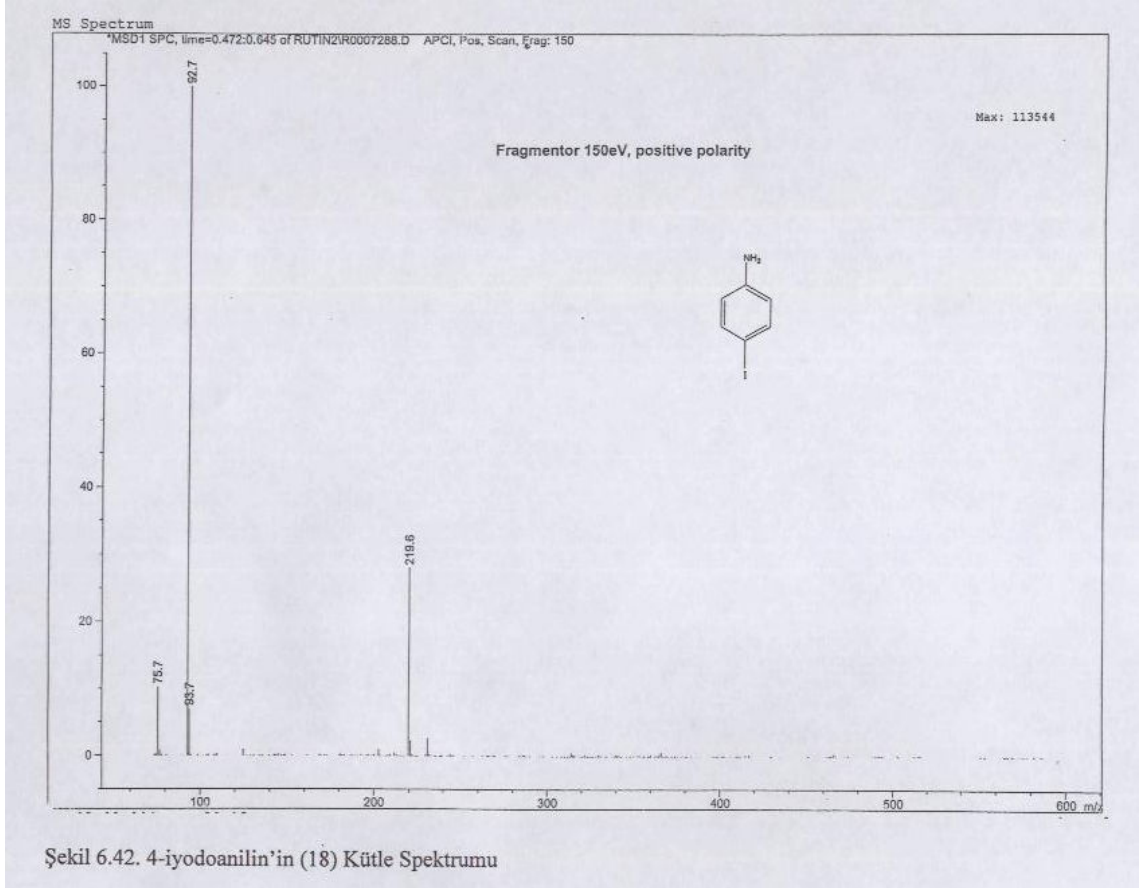


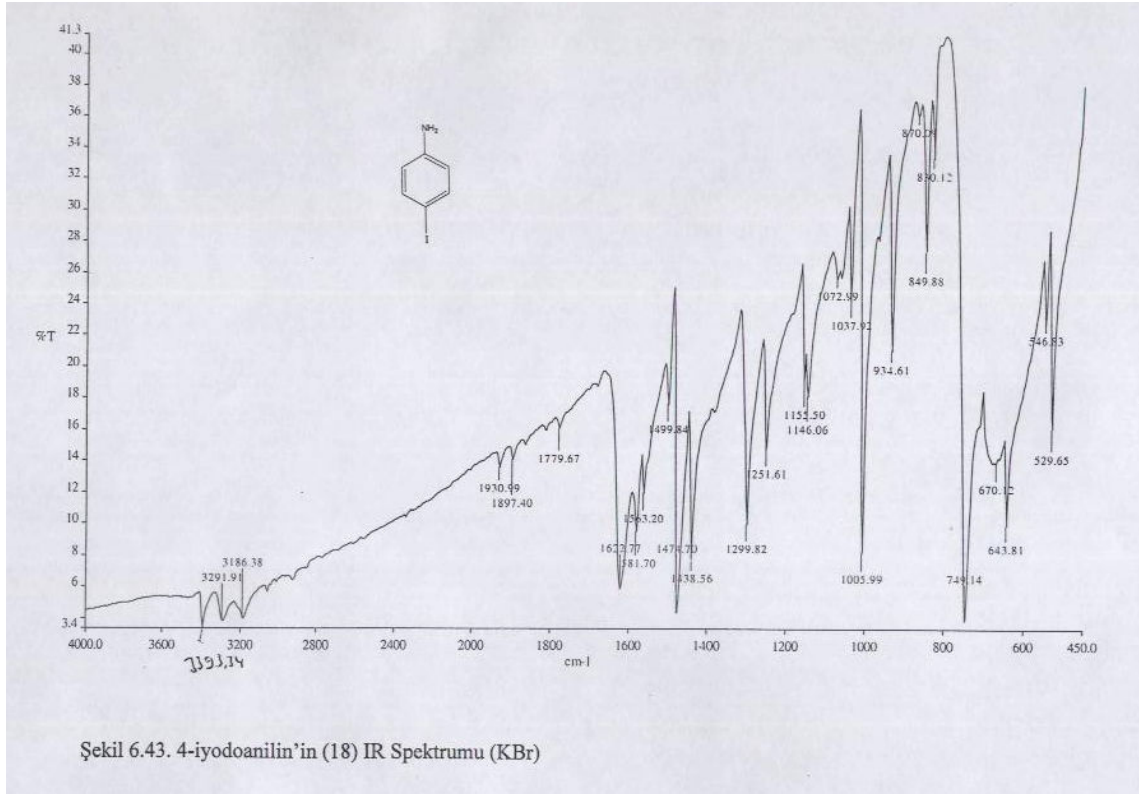


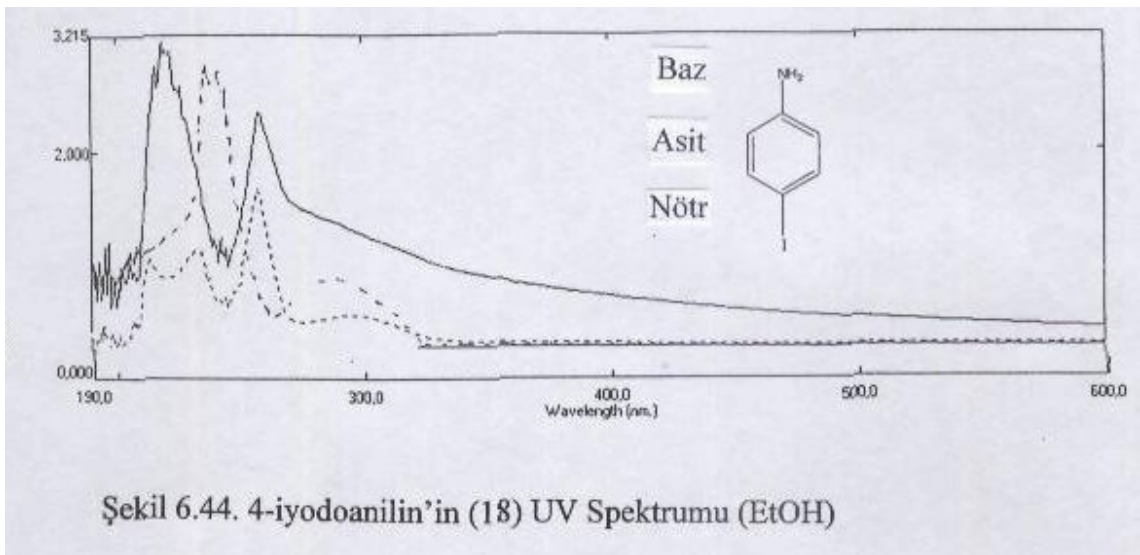


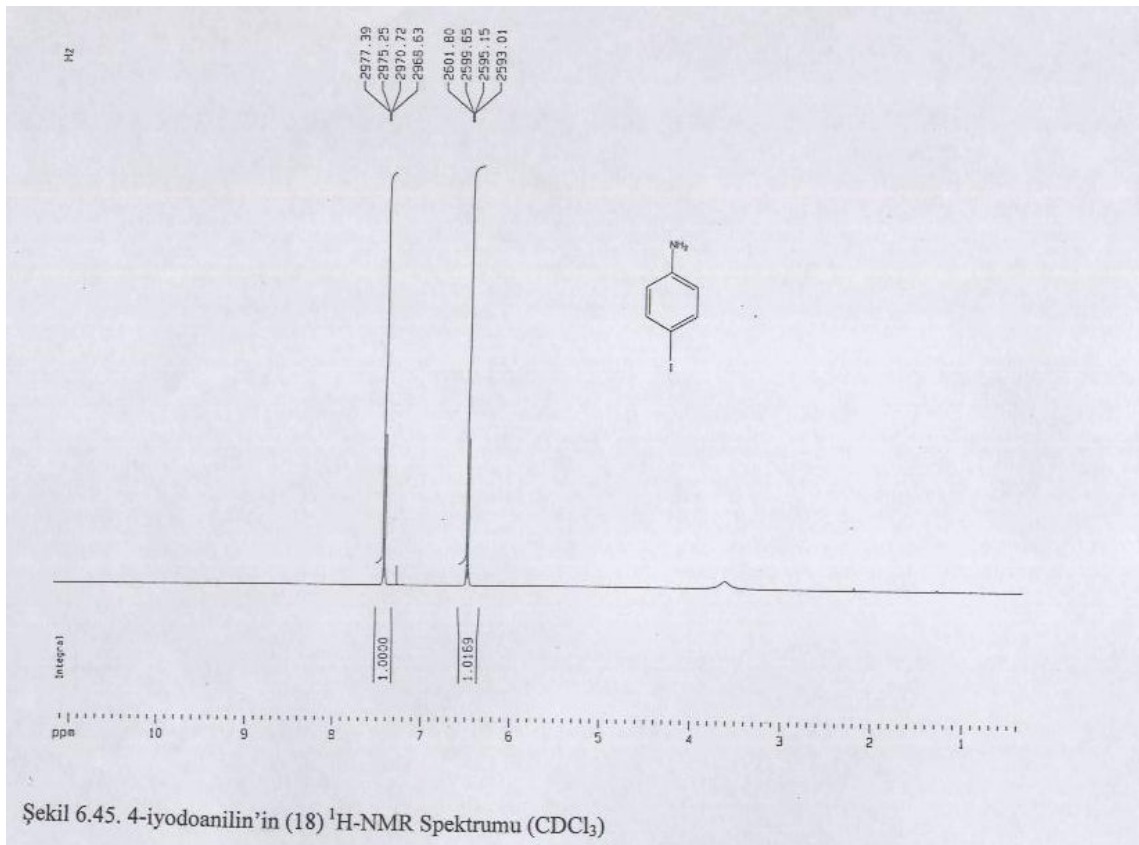
Şekil 6.40a. 1,3-diiodo-5-(4'-iyodofenoksi)benzen'in ($^{17}\text{H-NMR}$ Spektrumu
(CDCl_3) (Aromatik bölge genişletilmiş)

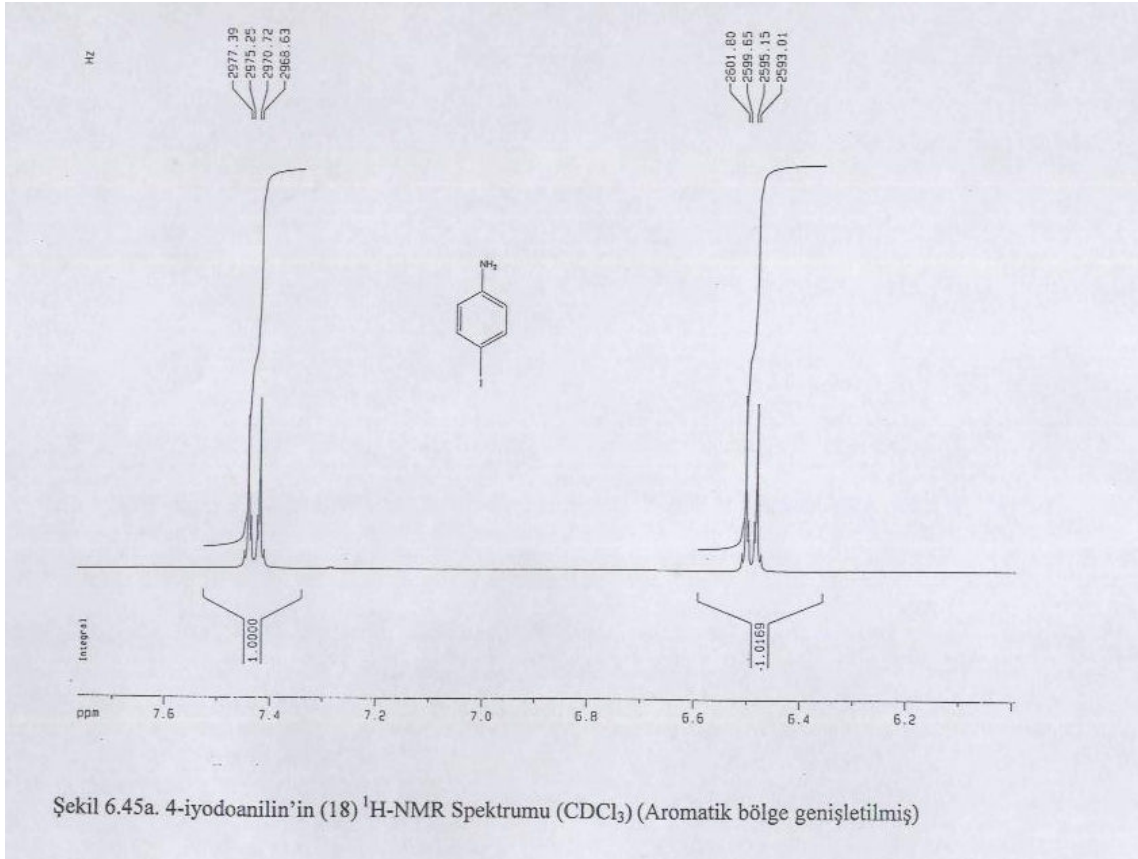


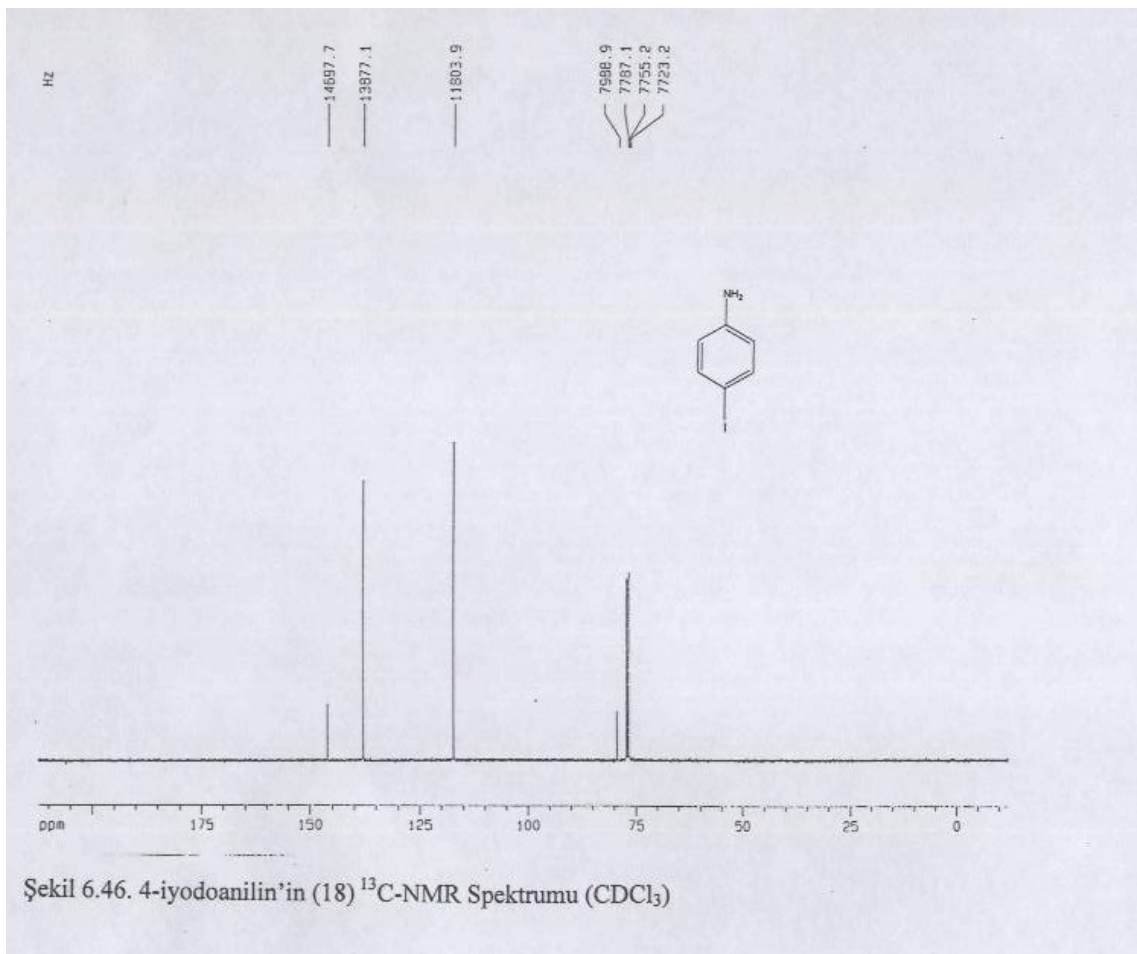


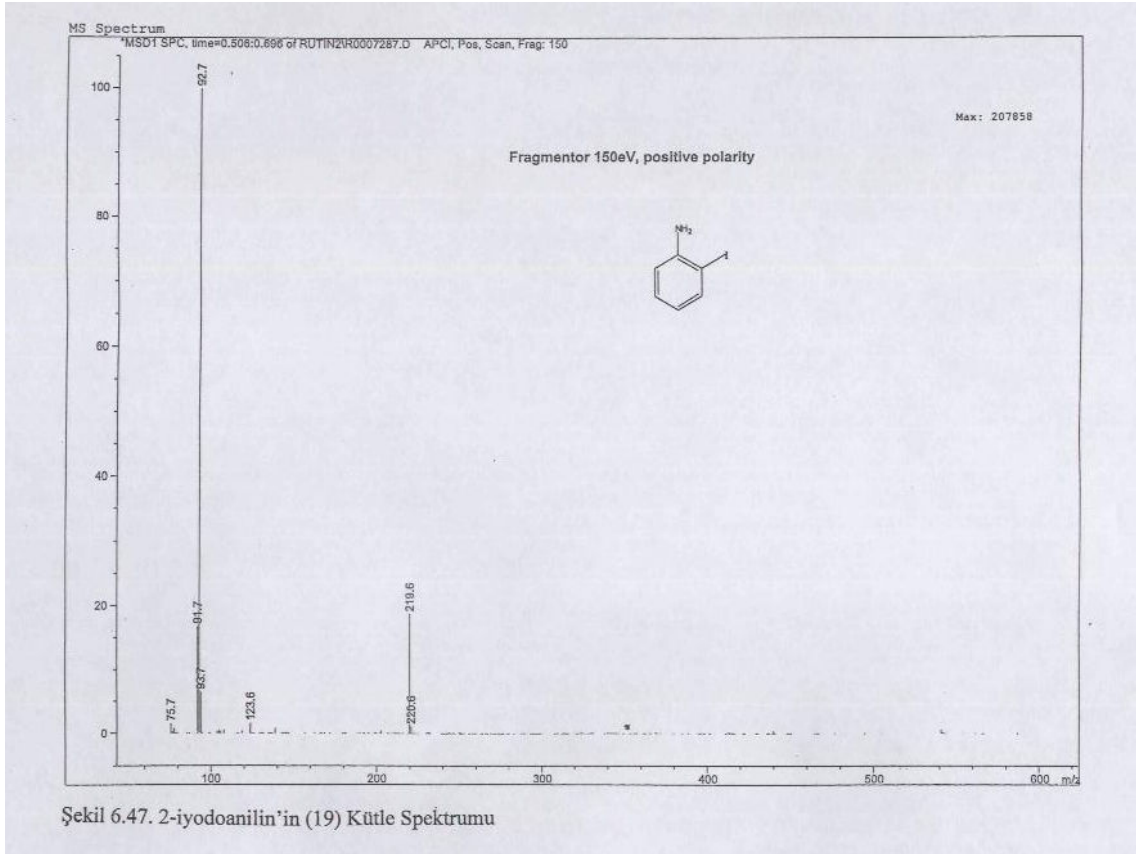


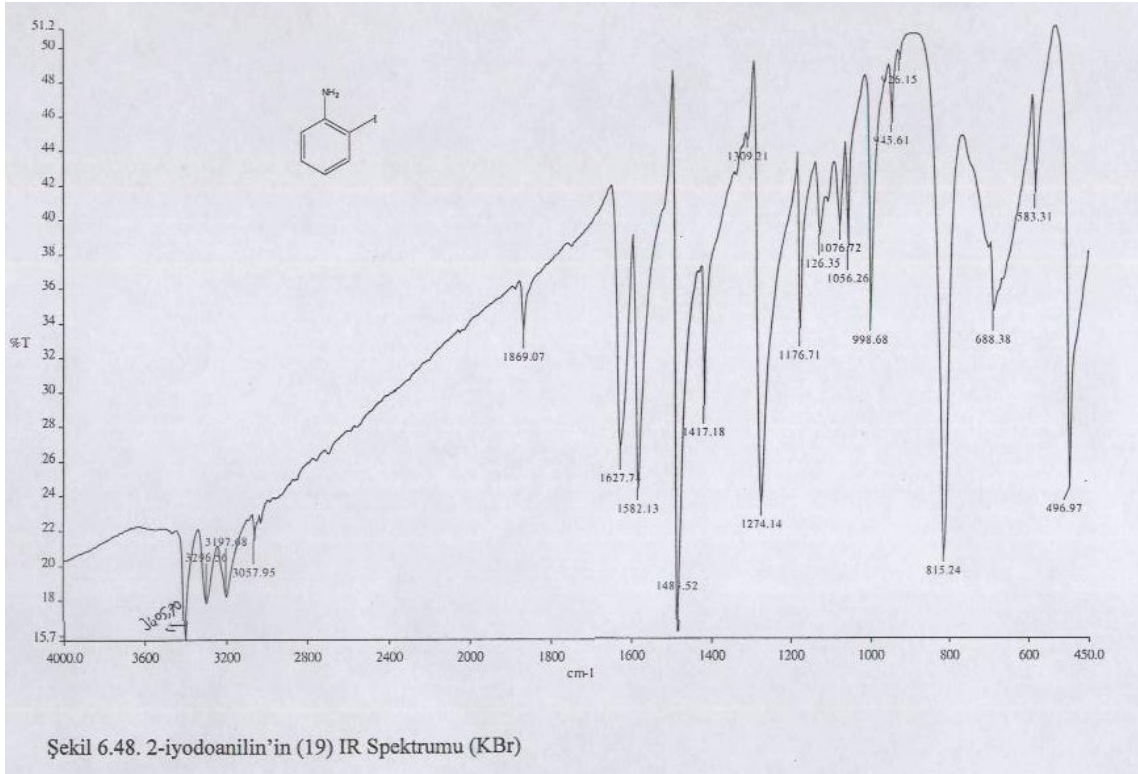


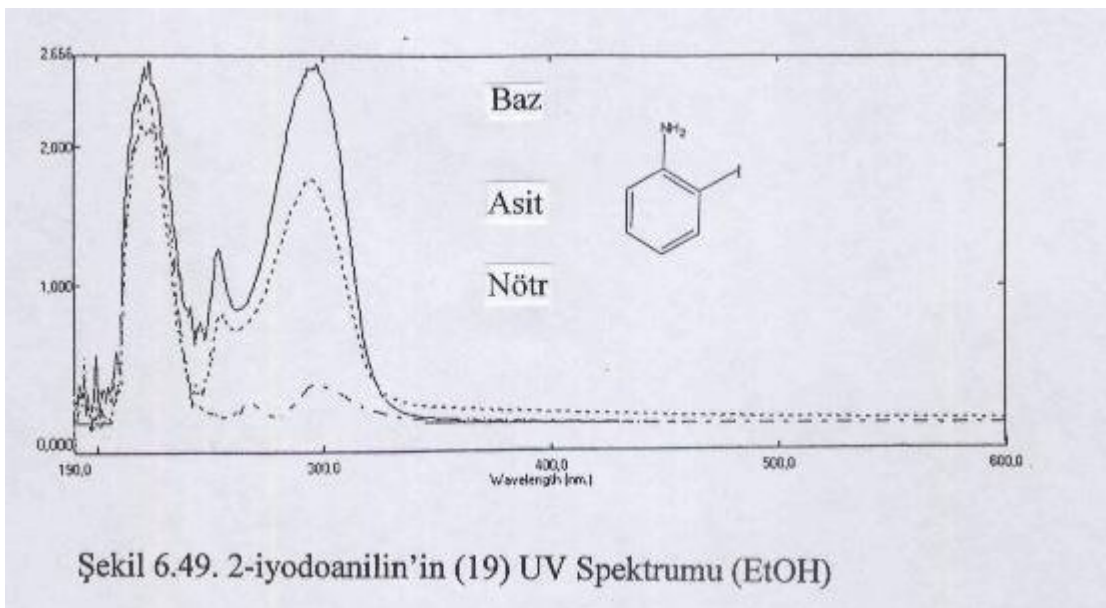


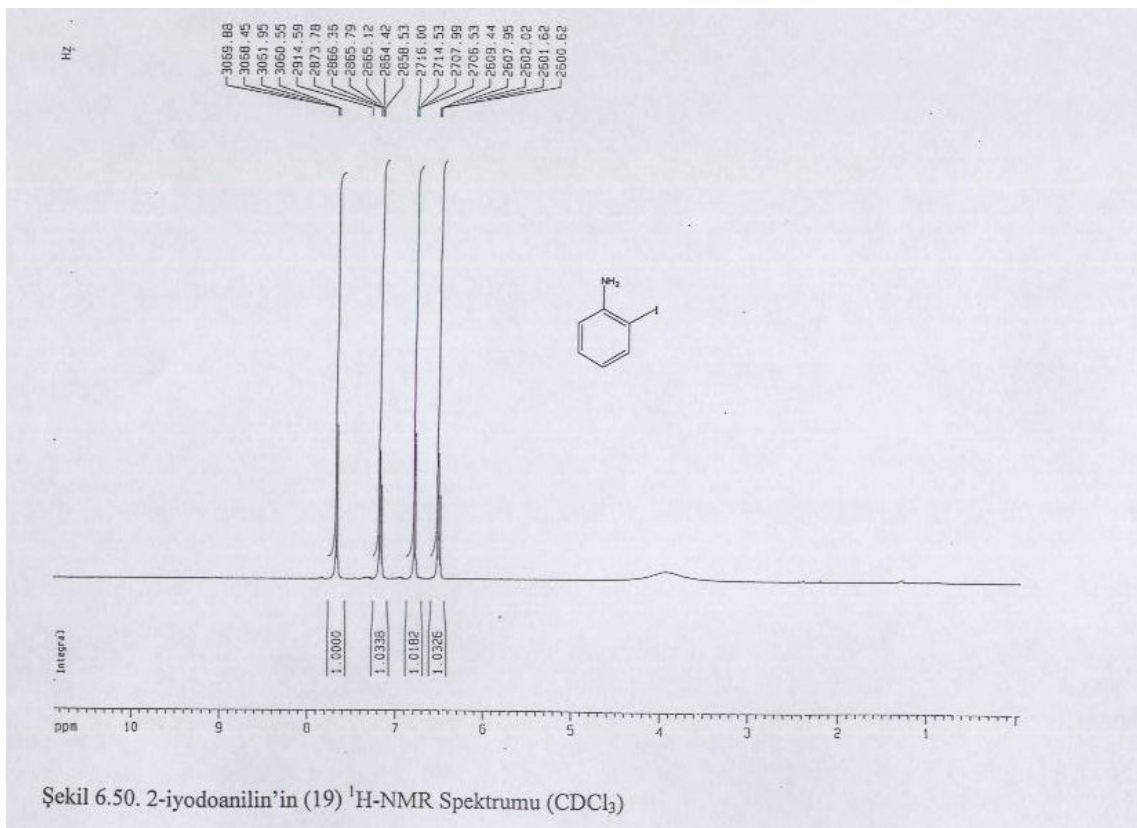




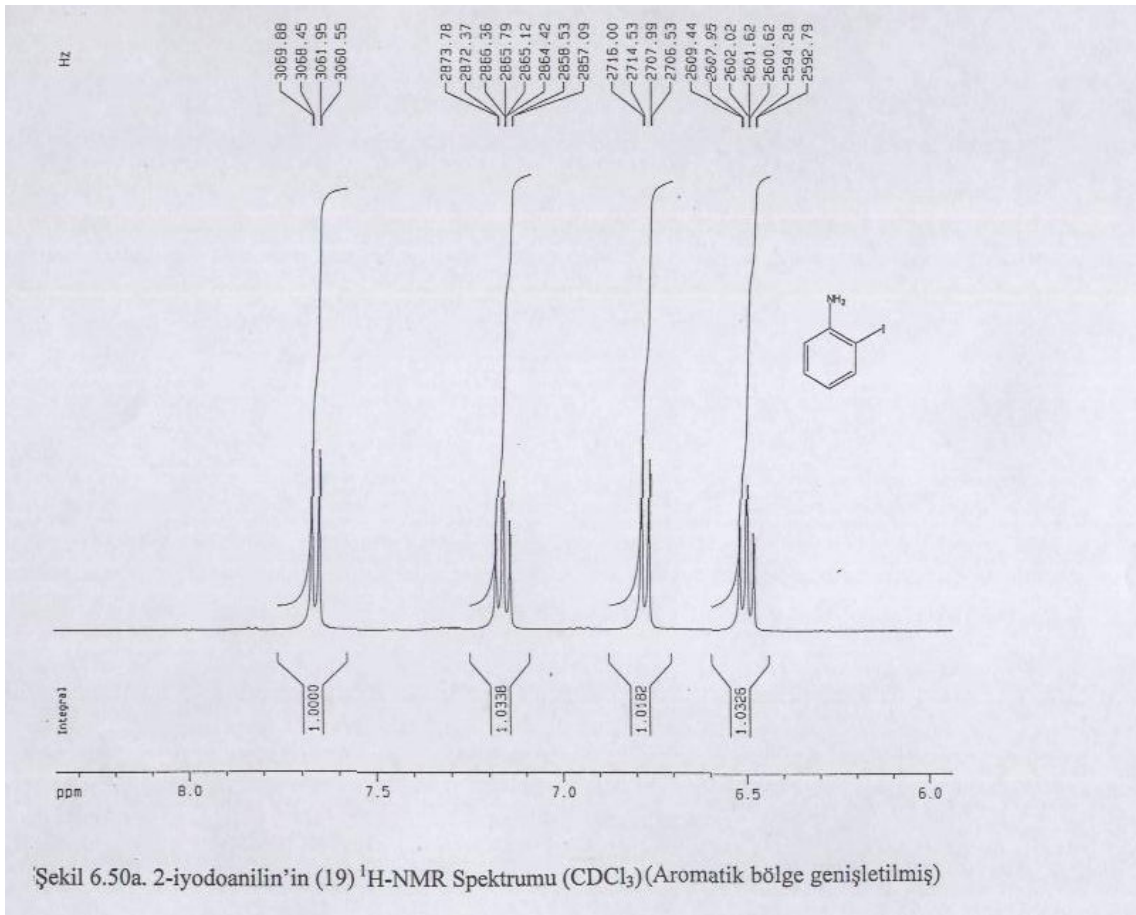




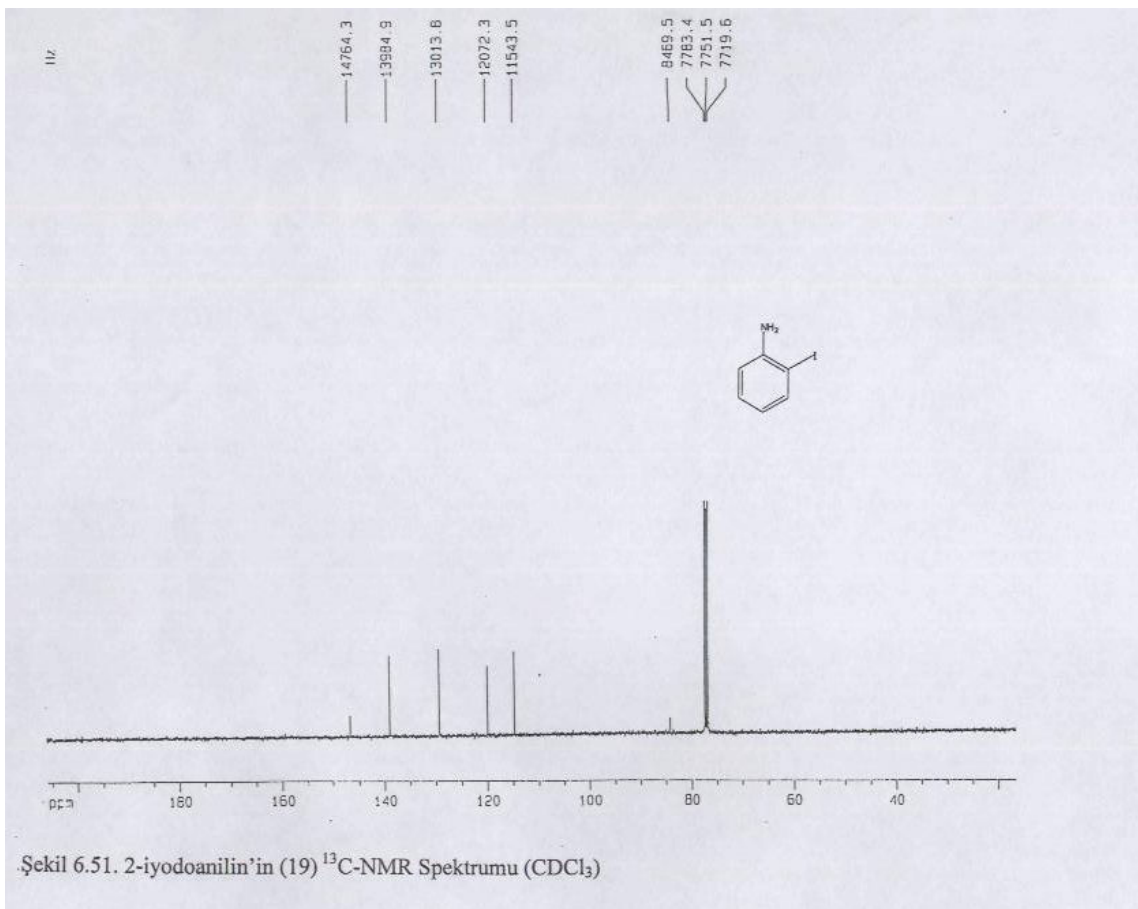


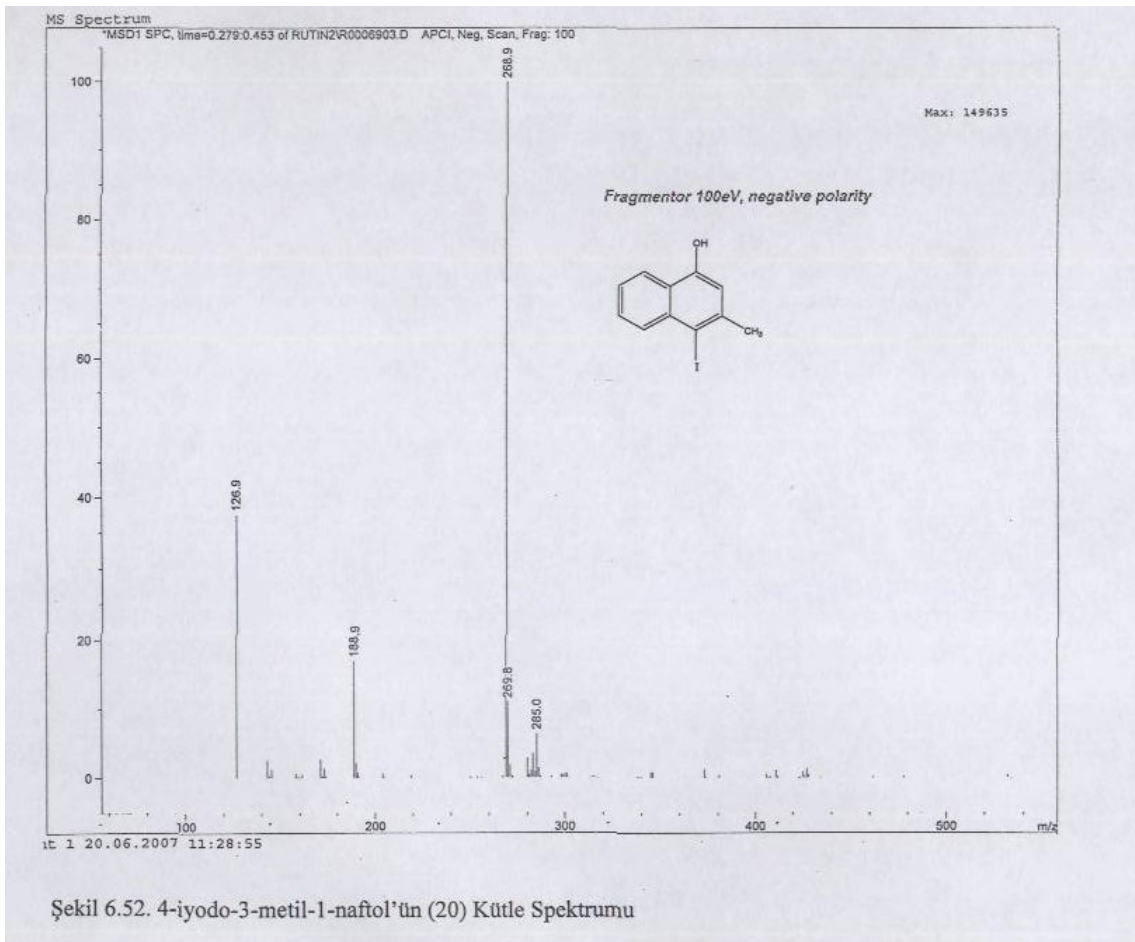


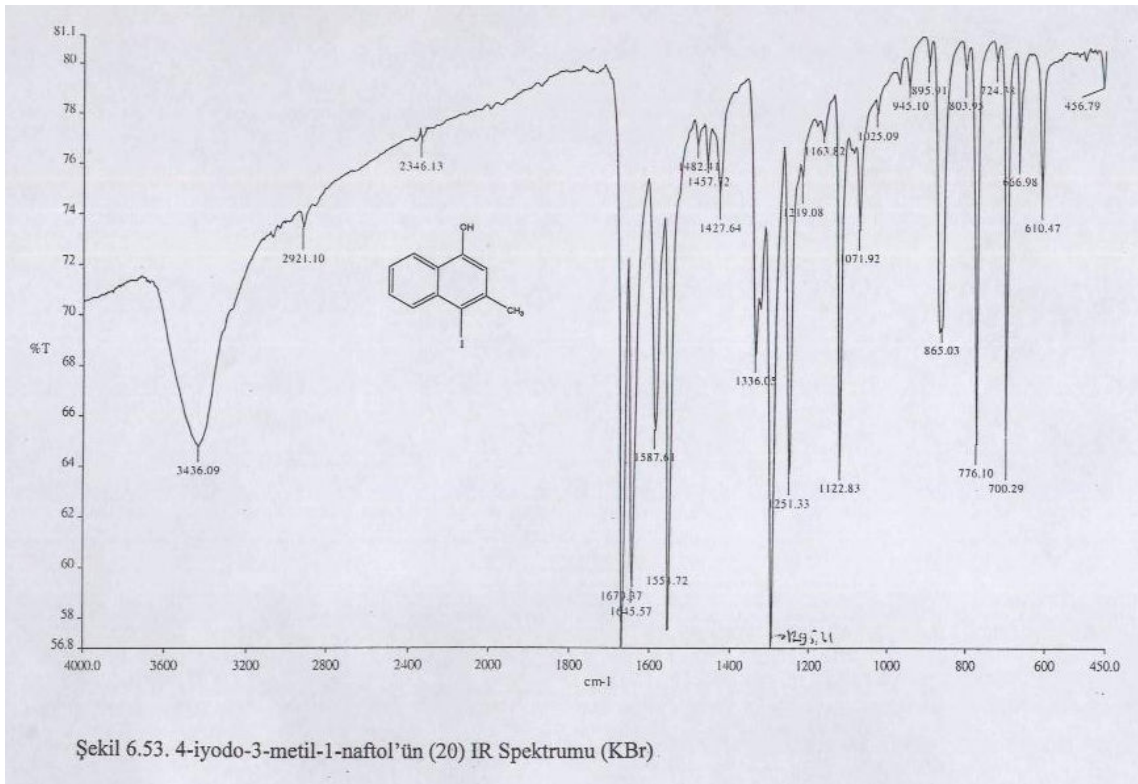
Şekil 6.50. 2-iyodoanilin'in (^{19}F) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)

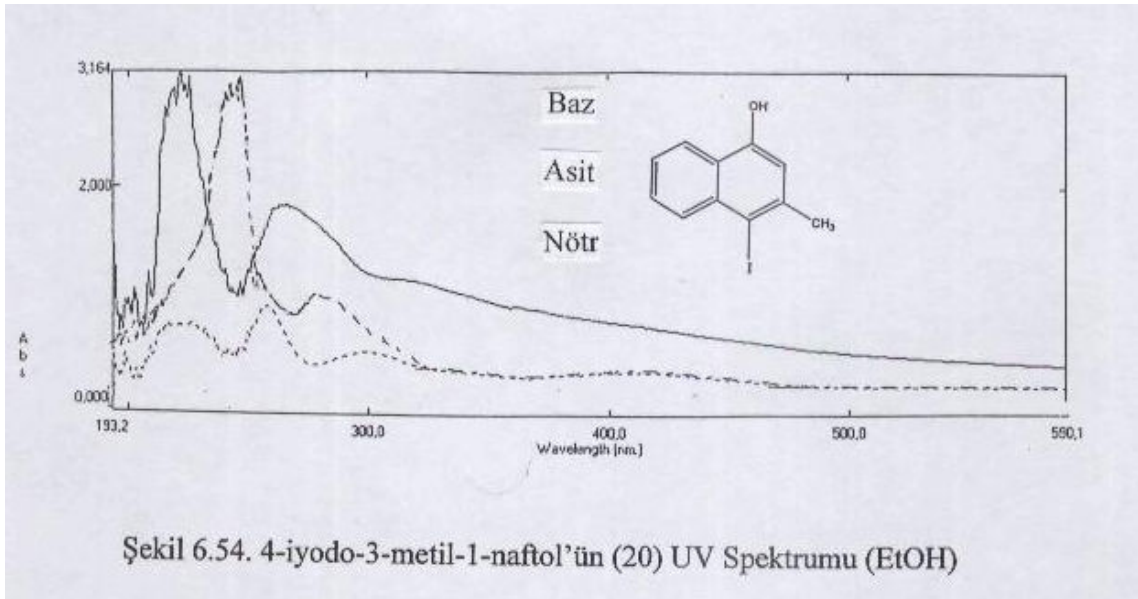


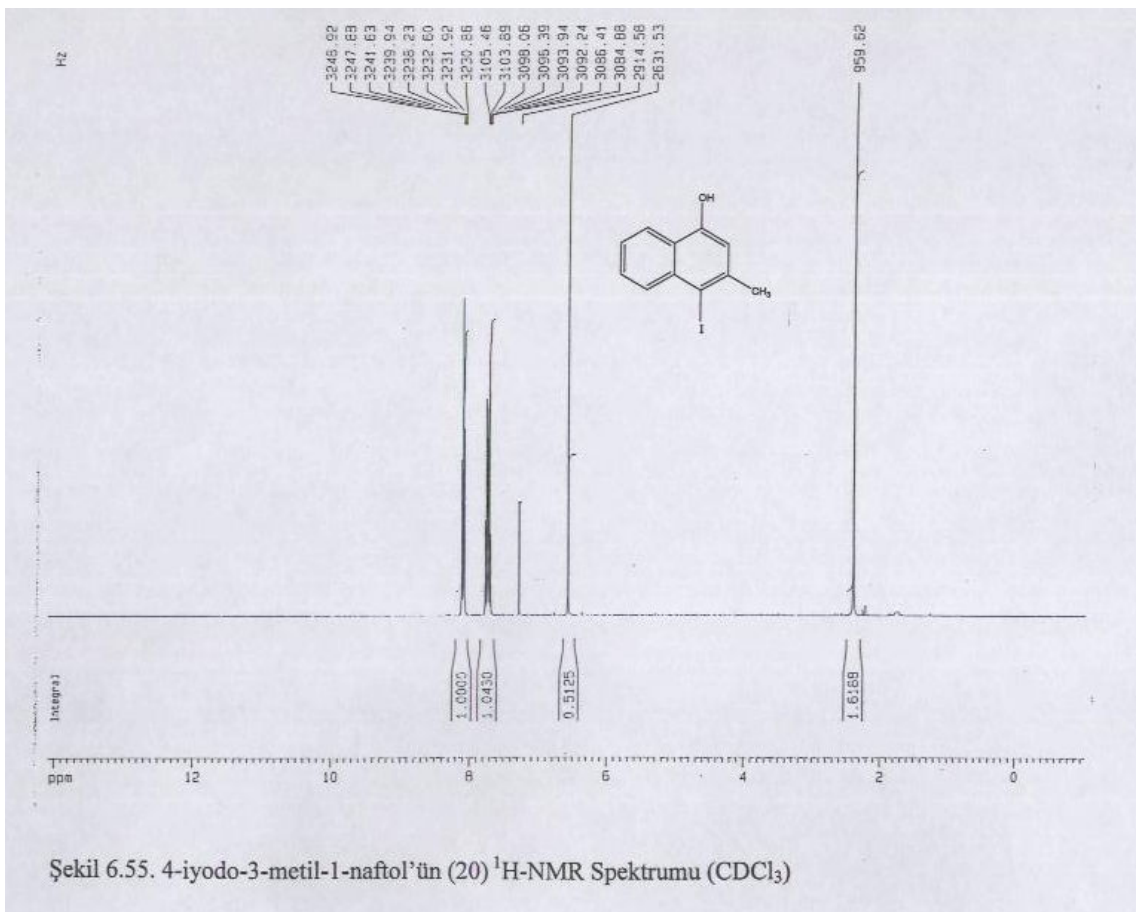
Şekil 6.50a. 2-iyodoanilin'in (19) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3) (Aromatik bölge genişletilmiş)

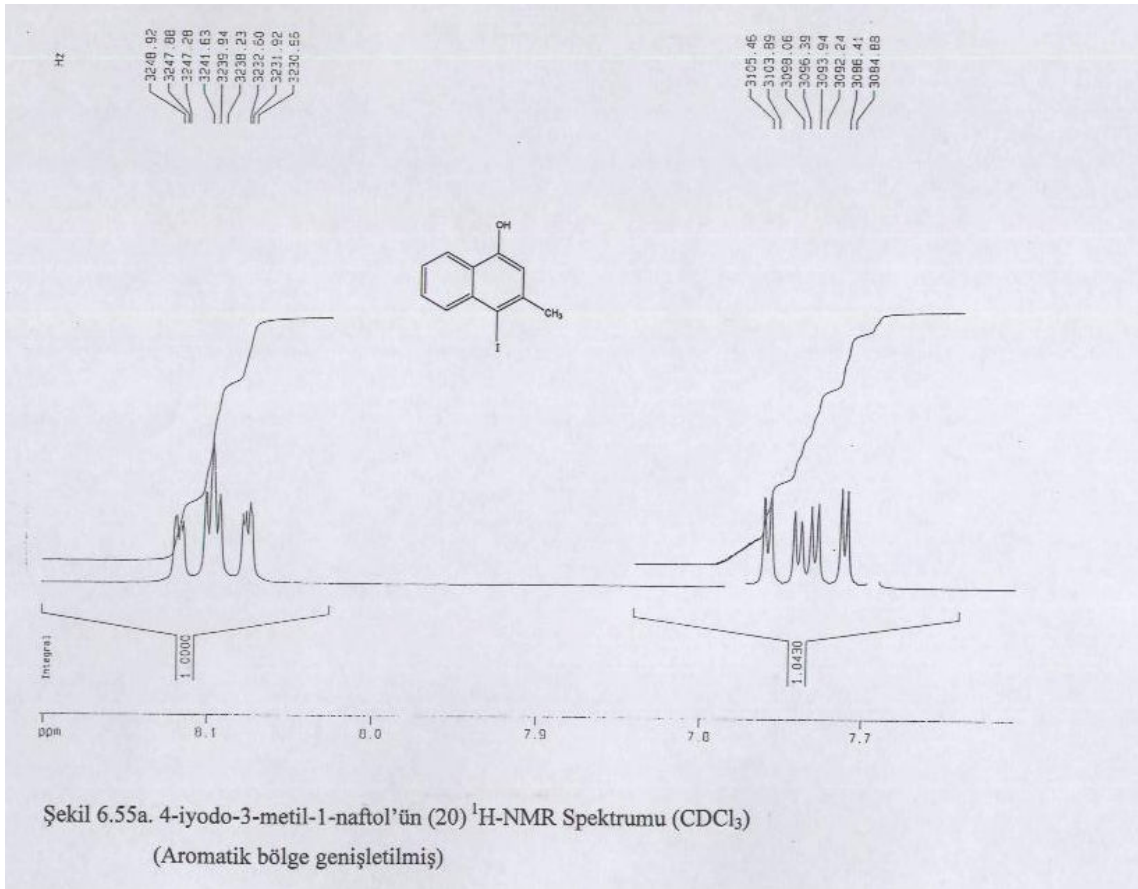




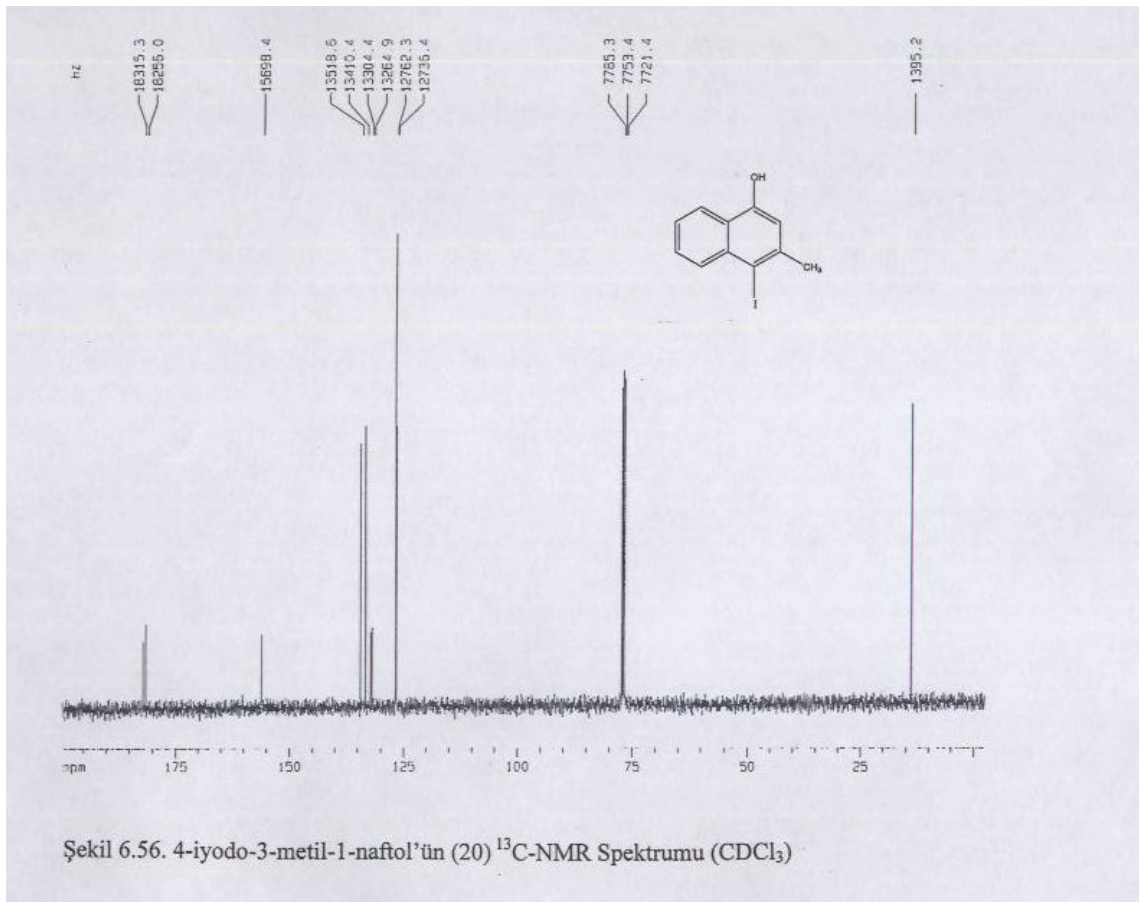




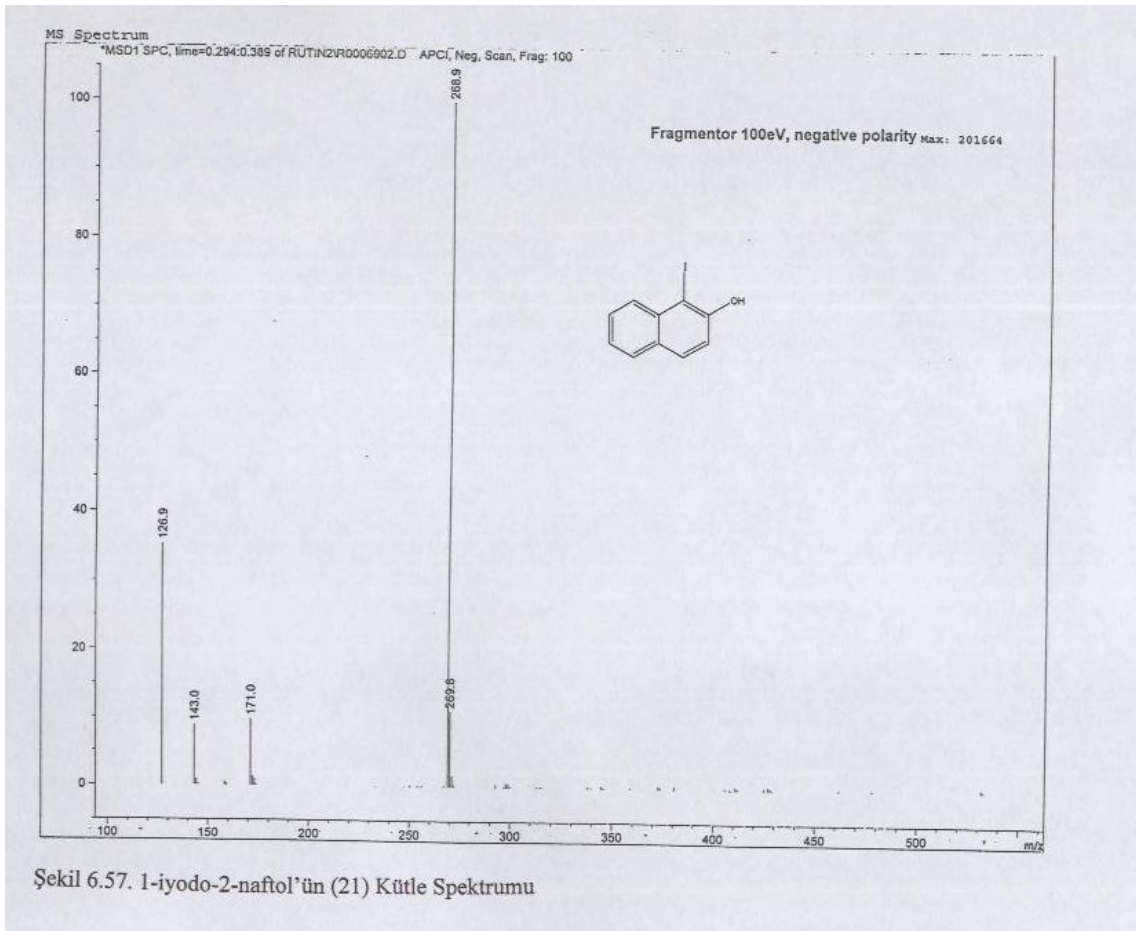


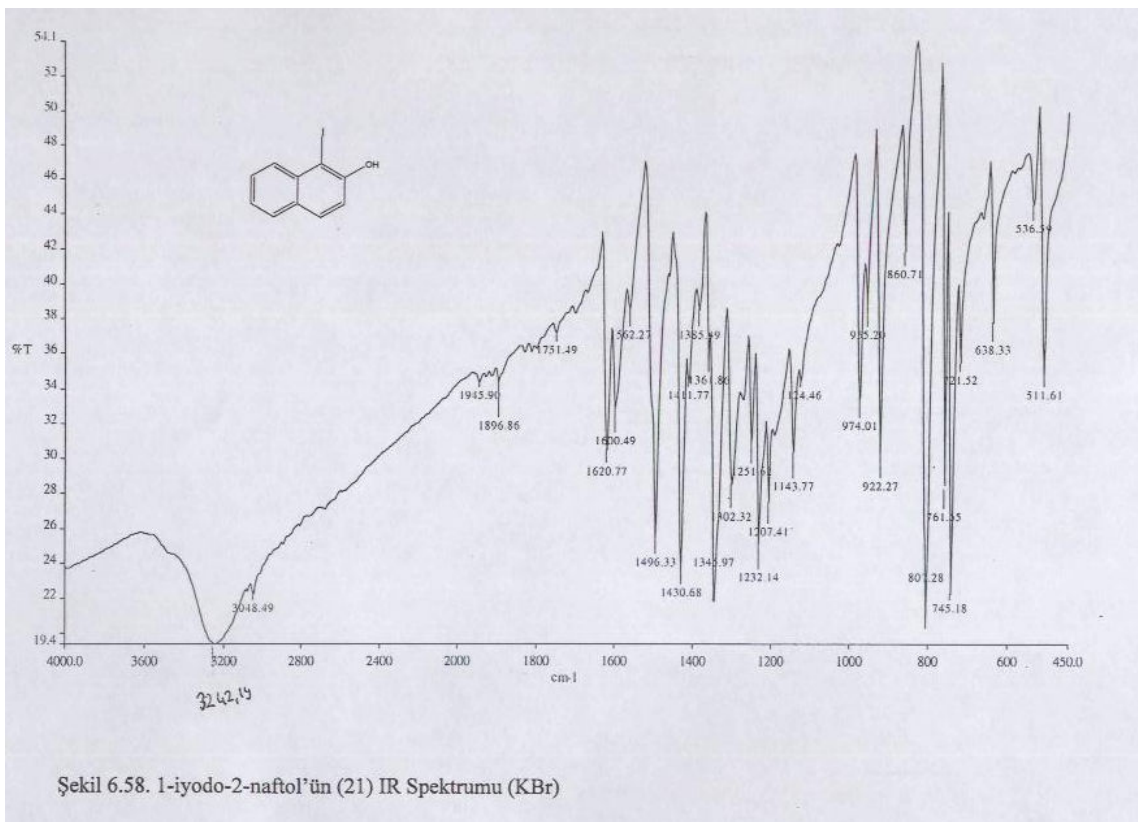


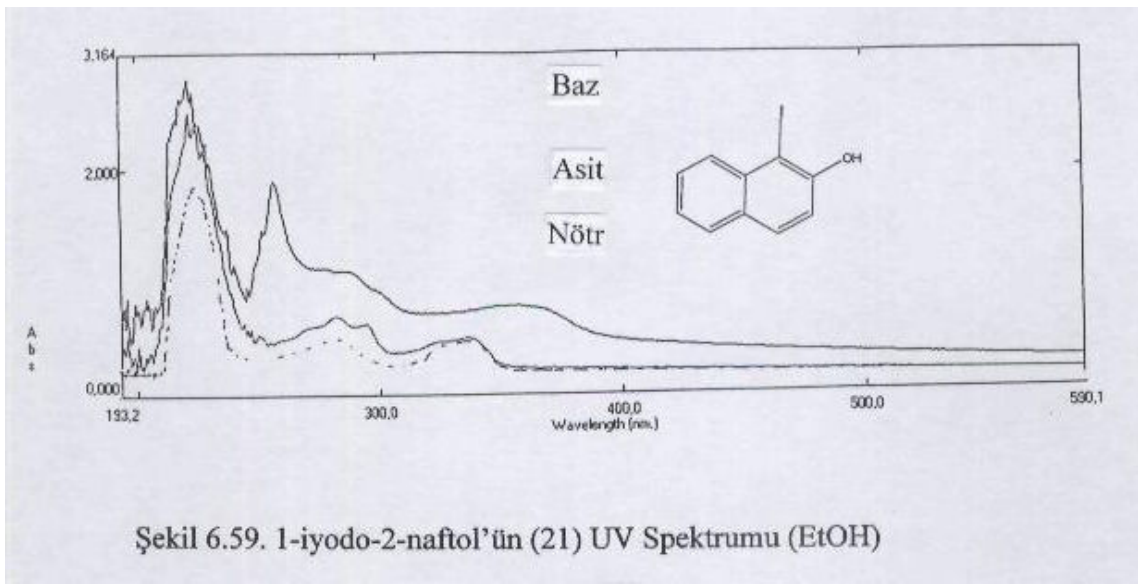
Şekil 6.55a. 4-iyodo-3-metil-1-naftol'ün (20) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)
(Aromatik bölge genişletilmiş)



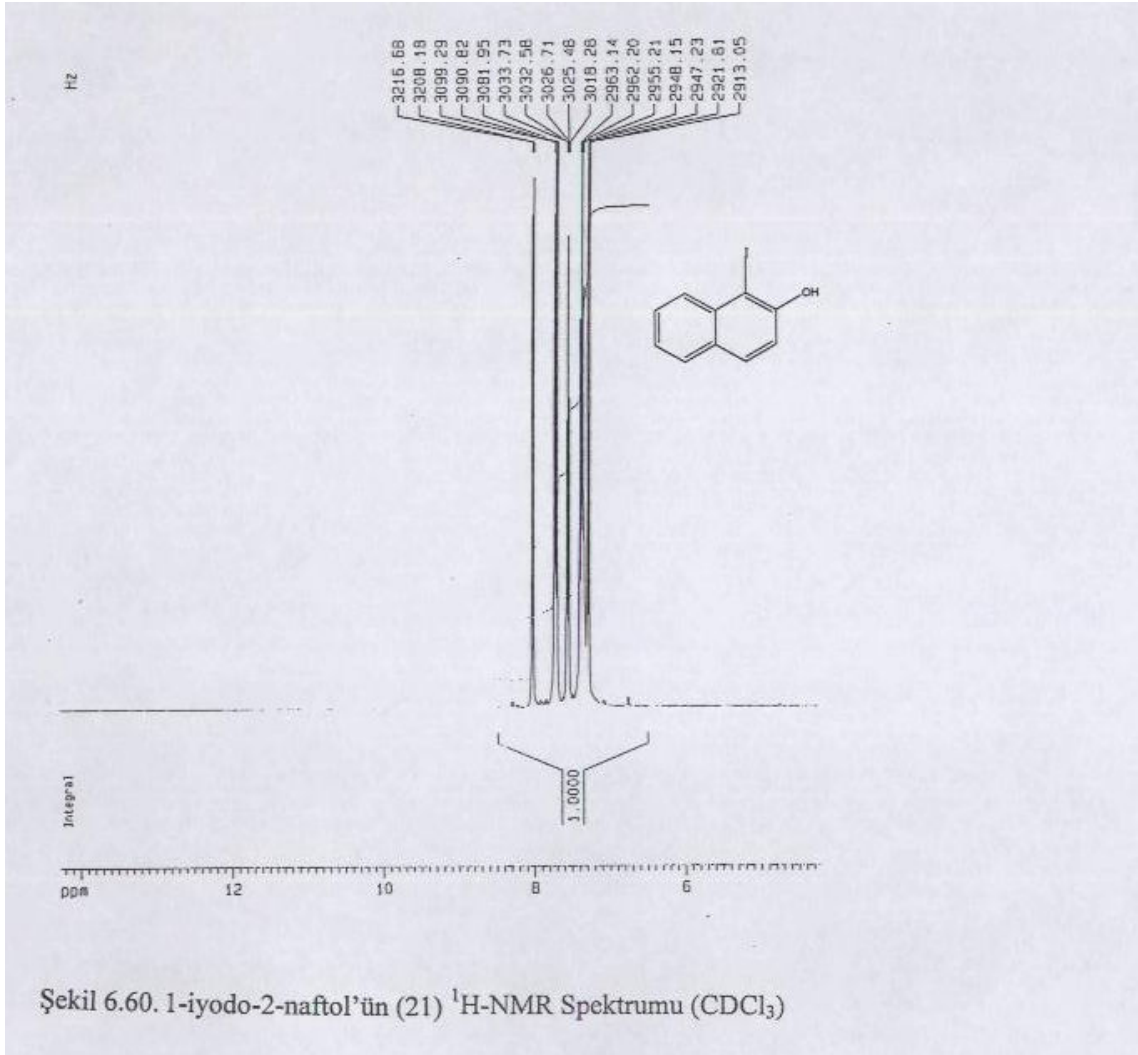
Şekil 6.56. 4-iyodo-3-metil-1-naftol'ün (20) ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

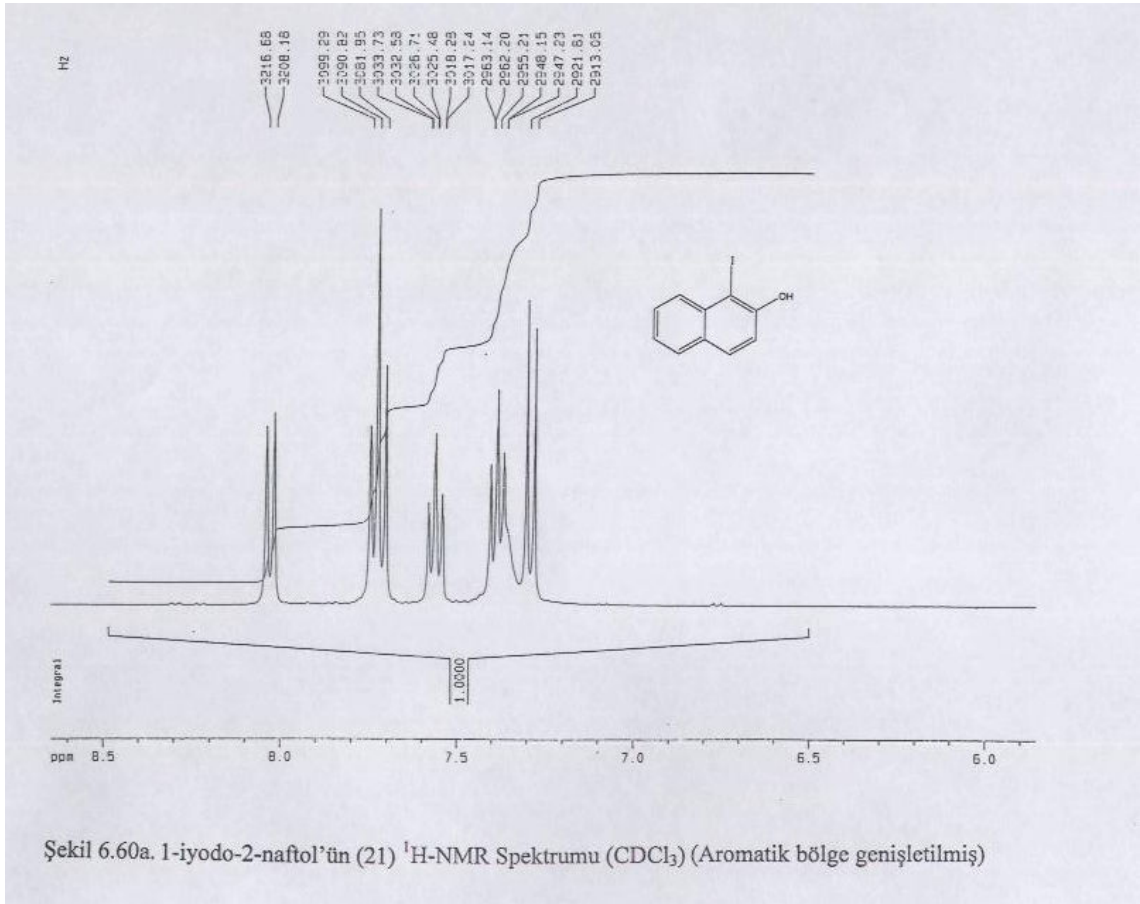


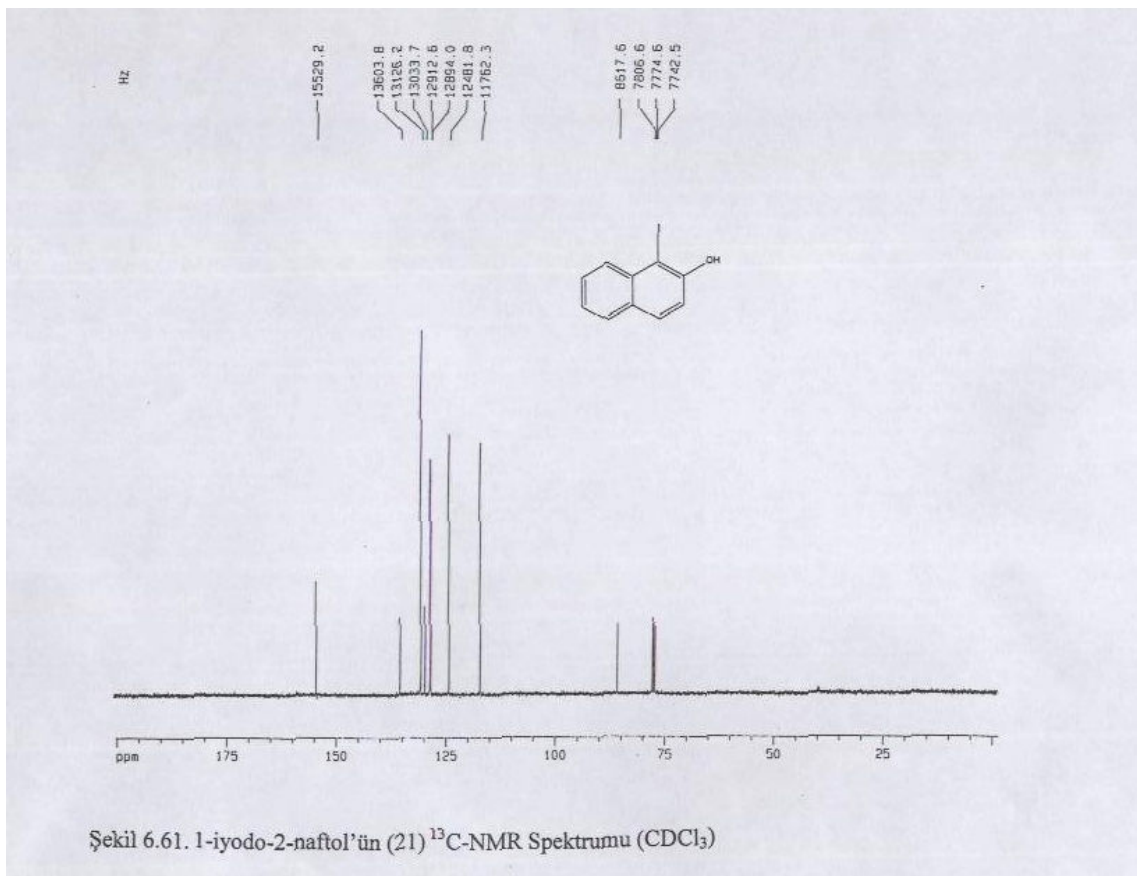




Şekil 6.59. 1-iyodo-2-naftol'ün (21) UV Spektrumu (EtOH)



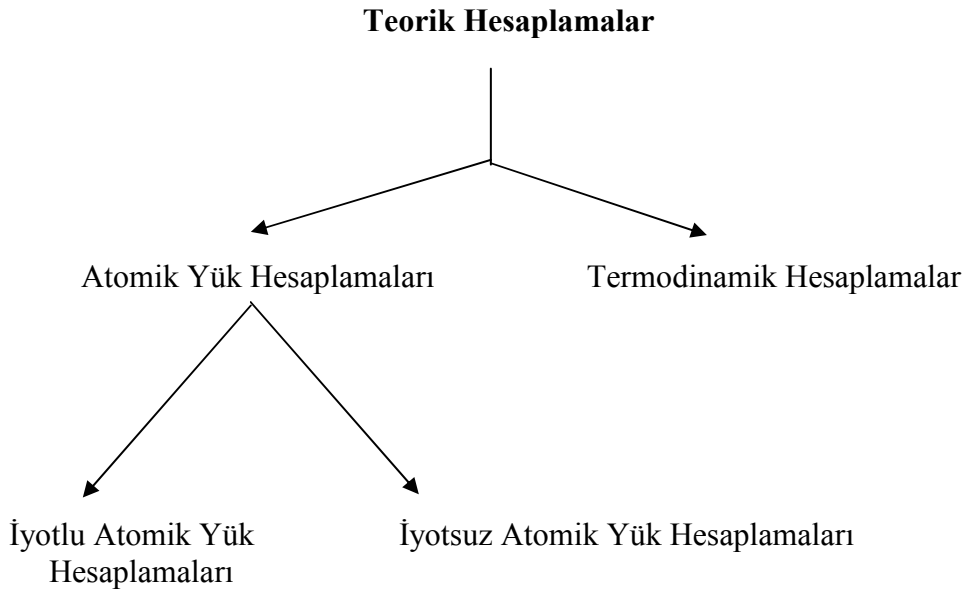




7. TARTIŞMA

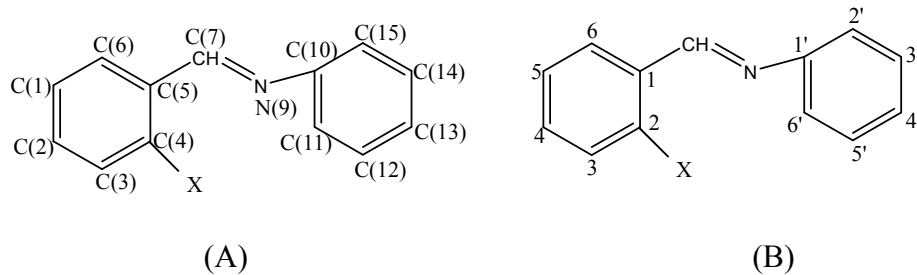
7.1. Atomik Yük Hesaplamaları

DMSO-H⁺ ve doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde 2-((2', 3', 4'-metoksifenilimino)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 7.1. Teorik Hesaplamalar

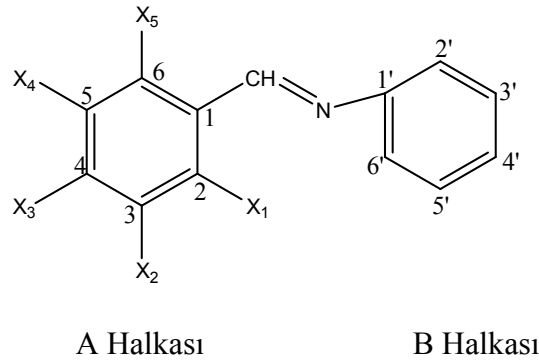
Teorik atomik yük hesaplamalarında , A halkasında yönlendirici grup olarak X= -OH, -CH₃, -Cl ve NO₂ ; B halkasında ise 2', 3'- ve 4'- OCH₃ gruplarını seçtik.

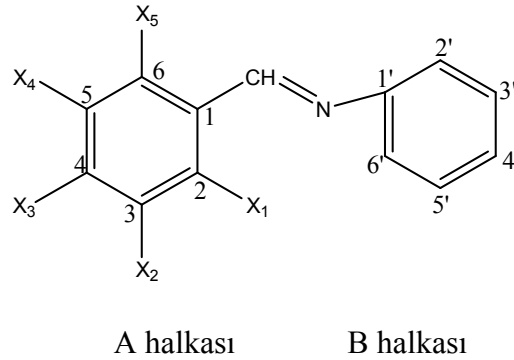


Tablolardaki atomların numaralanma şekli, (A)'da verilen formüldeki gibi yapılmıştır. Örnek olarak, (A) formülündeki C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 ve C-6 karbonları ; (B) formülünde sırasıyla C-5, C-4, C-3, C-2, C-1 ve C-6 karbonlarına karşılık gelmektedir.

7.1.1. 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, -CH₃, -Cl ve -NO₂ süstitüentleri bağlanarak MOPAC kimyasal hesaplama programında , PM3 parametresinde yük değerleri hesaplandı (Çizelge 7.1- 7.8).





$X_1 = \text{OH}$, $X_2, X_3, X_4, X_5 = \text{H}$ 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.

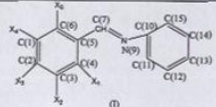
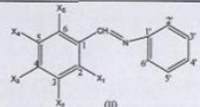
$X_4 = \text{OH}$, $X_1, X_2, X_3, X_5 = \text{H}$ olduğunda ise mümkün olan yer değiştirmenin A halkasında 4 ve 6 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

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

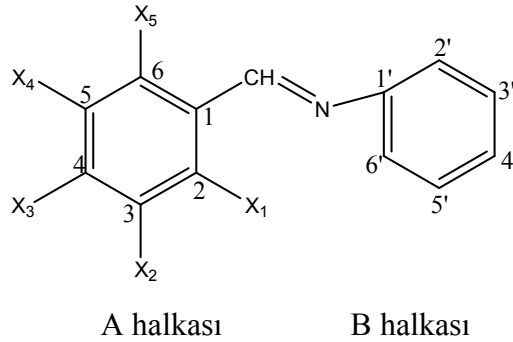
Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in A halkasına sırayla süstitüent olarak OH bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektron verici OH grubunun bağlanmasıyla A halkasının elektron yoğunluğunun arttığı ve halkayı aktive ettiği gözlemlenmiştir. Bu aktivasyonun B halkasında 2' nolu karbonunu, A halkasında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

OH grubunun bağlandığı karbona komşu olan karbonları aktive ettiği anlaşıldı (Çizelge 7.1).

Çizelge 7.1. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -OH) atomik yükleri.

 (I)		 (II)			
X=H	X ₁ =OH	X ₂ =OH	X ₄ =OH	X ₅ =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(21) 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

* (Tablolardaki değerlerde (I) 'deki formül esas alınmıştır).



$X_1 = -CH_3$, 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.

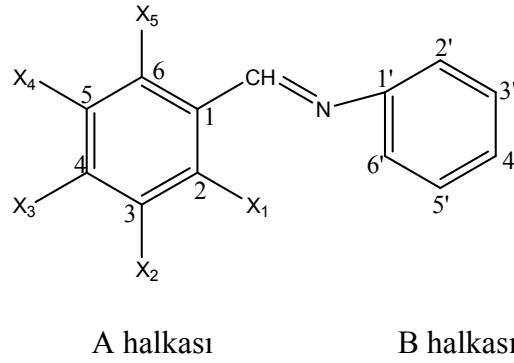
$X_5 = -CH_3$, X_1 , X_2 , X_3 , $X_4 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

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 anlaşıldı. Elde edilen veriler OH süstitüentinin verilerine hemen hemen paraleldir (Çizelge 7.2).

Çizelge 7.2. 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



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

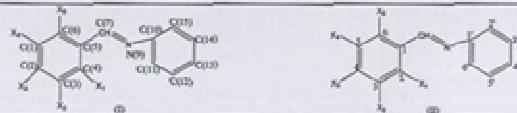
$X_4 = -Cl$, X_1 , X_2 , X_3 , $X_5 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 4 ve 6 nolu karbonlarda, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

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

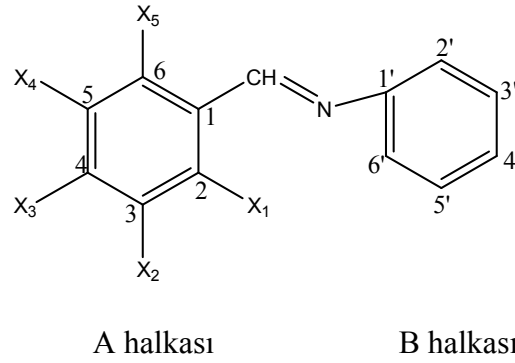
Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in A halkasına sırasıyla süstitüent olarak -Cl bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda klorun A halkasını çok az aktive ettiği gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak elektron çekici klorun ortaklanmamış elektronlarının A halkasına delokalizasyonu ile A halkasının elektron yoğunluğunu arttıracığı 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 görüldü (Çizelge 7.3).

Çizelge 7.3. Sübstitüe 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	H(25) 0.10835	H(21) 0.06086	H(22) 0.06196	H(23) 0.05785	H(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



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

$X_1 = -NO_2$, $X_2, X_3, X_4, X_5 = H$ 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 karbonlarda, 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.

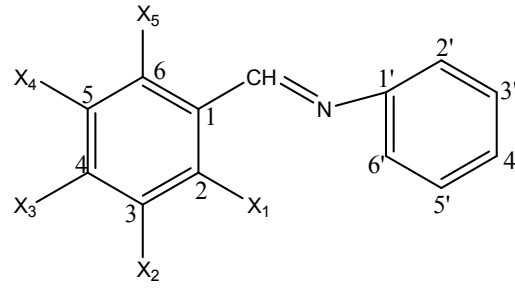
$X_5 = -NO_2$, $X_1, X_2, X_3, X_4 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 4 karbonunda, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

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 gözlemlendi. B halkasında ise bu durumun, A halkasına bağlı olan -OH, -CH₃ ve -Cl süstitüentlerinin hesaplamalarıyla uyum içinde olduğu görüldü. 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 7.4).

Çalışmamızın amacında da belirtildiği gibi 2-((2',3',4'-metoksifenilimino)metil)fenol (2, 3, 4, 5) Schiff bazlarının elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonları gerçekleştirilmek istendi. Bu amaçla yukarıda hesaplanan ürünlerin 2'-3'- ve 4'- metoksi süstitüe ürünlerinin de yükleri hesaplandı (Çizelge 7.5-7.8).

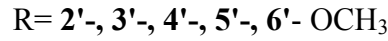
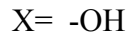
Çizelge 7.4. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in ($X = -NO_2$) atomik yükleri.

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) -0.13926	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) -0.20926	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



A halkası

B halkası



Çizelge 7.5. incelendiğinde yapılan teorik hesaplamalar B halkasında R= H olduğu durumlarda, B halkasının karbonlarının negatif yüklerinin, A halkasına –OH bağlandığında daha da arttığı görüldü. 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'- OCH₃ olduğunda hem A halkasının hem de B halkasının karbonlarının negatif yüklerinin arttığı görüldü (Çizelge 7.5).

X= -OH ve R= 2'-OCH₃ olduğunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında B halkasında ise 3' ve 5' nolu karbonlarında olduğu görülmektedir.

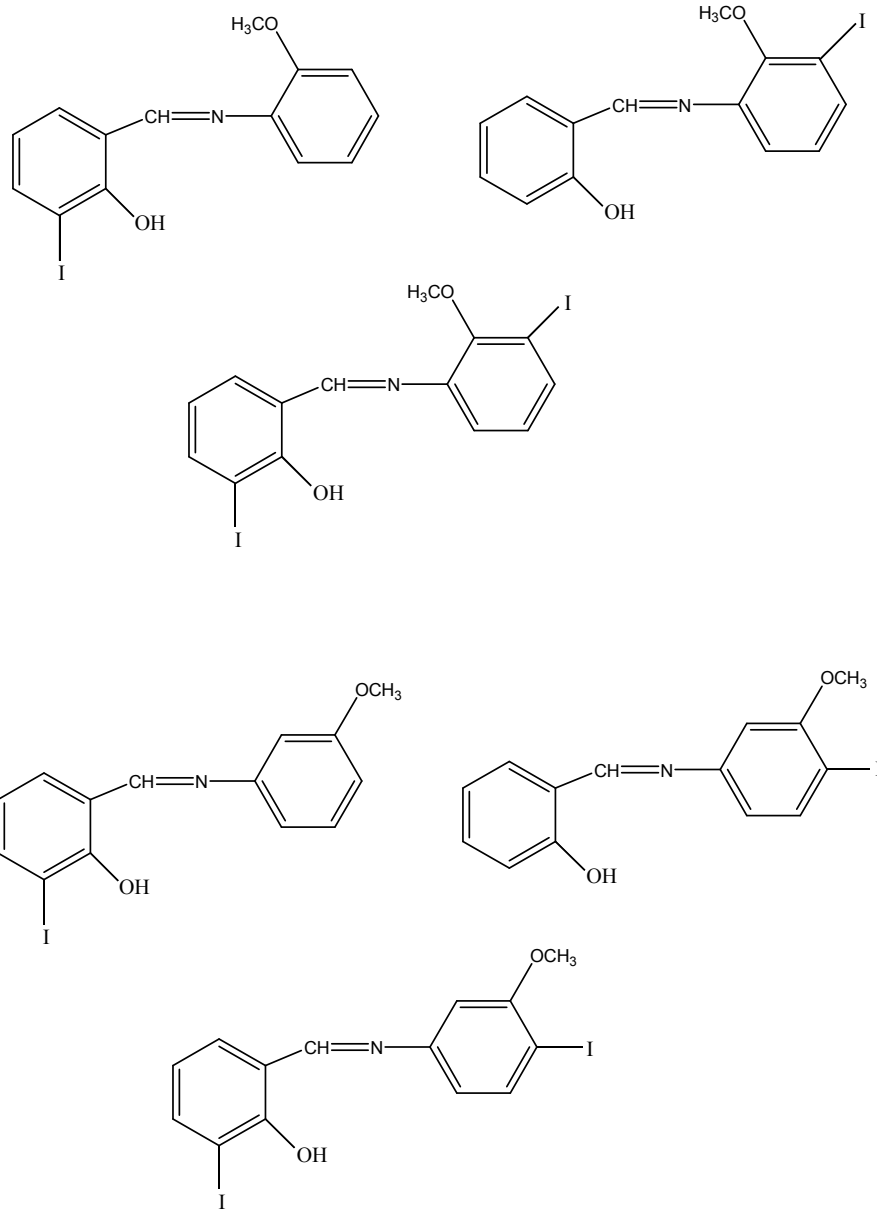
X= -OH ve R= 3', 5'-OCH₃ olduğu durumda ise elektrofilik yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' ve 4' nolu karbonlarda olduğu görülmektedir.

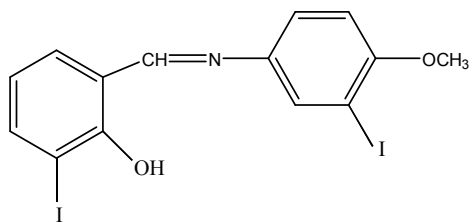
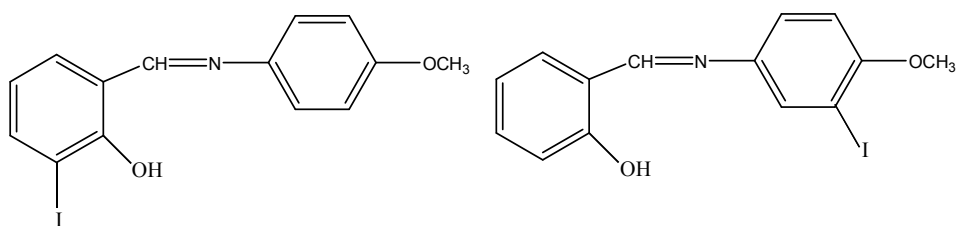
X= -OH ve R= 4'-OCH₃ olduğunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarda, B halkasında ise 3' ve 5' karbonlarında olacağı sonucuna varılır.

Yapılan teorik yük hesaplamaları sonucuna göre; B halkasındaki elektrofilik iyot sübstitüsyonunun, -OCH₃ ve azometin grubunun yönlendiricilikleri altında gerçekleştiğini görmekteyiz. Bu sübstitüsyon –OCH₃ grubuna göre 3' ve 5'

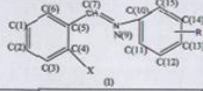
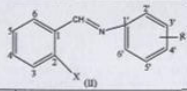
konumlarında, azometin grubuna göre ise 4' konumunda gerçekleşmektedir. B halkasındaki elektrofilik iyot süstitüsyonunda sadece azometin grubunun etkisinin olmamasını şöyle açıklayabiliriz: A halkasına bağlı olan –OH grubunun, A halkasının serbest bir halka olmasından dolayı ve kolaylıkla A halkasında –OH grubunun verdiği elektronlarla rezonans sonucu halkanın aktive olduğunu ve azometin grubunun yönlendirici etkisini azalttığını söyleyebiliriz.

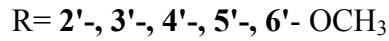
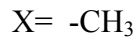
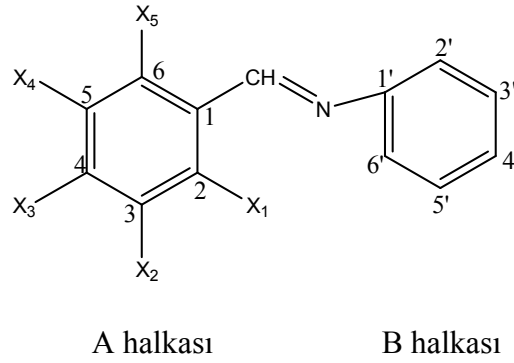
Mono ve diiyotlu olası ürünler aşağıdaki formüllerde gösterilmiştir.





Çizelge 7.5. Sübtitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -OH ve R= 2', 3', 4'-OCH₃) atomik yükleri.

						
X=H R=H	X=OH R=H	X=OH R=2'-OCH ₃	X=OH R=3'-OCH ₃	X=OH R=4'-OCH ₃	X=OH R=6'-OCH ₃	X=OH R=5'-OCH ₃
Hf: 69,09401	Hf: 21,33322	Hf: 13,62042	Hf: 16,70004	Hf: 16,85276	Hf: 13,67048	Hf: 16,49256
GN: 0,09028	GN: 0,09869	GN: 0,09302	GN: 0,06783	GN: 0,06181	GN: 0,09611	GN: 0,09976
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.20156	C(1) -0.25912	C(1) -0.26080	C(1) -0.25970	C(1) -0.25856	C(1) -0.25979	C(1) -0.25982
C(2) -0.17633	C(2) -0.12060	C(2) -0.12343	C(2) -0.12002	C(2) -0.12243	C(2) -0.12055	C(2) -0.12011
C(3) -0.20412	C(3) -0.27596	C(3) -0.27667	C(3) -0.27667	C(3) -0.27533	C(3) -0.27676	C(3) -0.27641
C(4) -0.14466	C(4) 0.18907	C(4) 0.18505	C(4) 0.19005	C(4) 0.18629	C(4) 0.19102	C(4) 0.19067
C(5) -0.08542	C(5) -0.22540	C(5) -0.22110	C(5) -0.22739	C(5) -0.22055	C(5) -0.22548	C(5) -0.22748
C(6) -0.16945	C(6) -0.10810	C(6) -0.10831	C(6) -0.10690	C(6) -0.10974	C(6) -0.10820	C(6) -0.10750
C(7) -0.09785	C(7) -0.05125	C(7) -0.07490	C(7) -0.04579	C(7) -0.06184	C(7) -0.05491	C(7) -0.04677
N(9) -0.07663	N(9) -0.14195	N(9) -0.13922	N(9) -0.14787	N(9) -0.13105	N(9) -0.12670	N(9) -0.14559
C(10) -0.05115	C(10) -0.04542	C(10) -0.07127	C(10) -0.00604	C(10) -0.08775	C(10) -0.06240	C(10) -0.00847
C(11) -0.15613	C(11) -0.16260	C(11) -0.13737	C(11) -0.20339	C(11) -0.11685	C(11) 0.09097	C(11) -0.21220
C(12) -0.19386	C(12) -0.18779	C(12) -0.22261	C(12) -0.14450	C(12) -0.27691	C(12) -0.21456	C(12) 0.10169
C(13) -0.18819	C(13) -0.18866	C(13) -0.14629	C(13) -0.27587	C(13) 0.10199	C(13) -0.17529	C(13) -0.27844
C(14) -0.18046	C(14) -0.17645	C(14) -0.26825	C(14) 0.11235	C(14) -0.22630	C(14) -0.18641	C(14) -0.13176
C(15) -0.21528	C(15) -0.21537	C(15) 0.07418	C(15) -0.26881	C(15) -0.17482	C(15) -0.20667	C(15) -0.25732
H(23) 0.19395	O(25) -0.27513	O(19) -0.20610	O(16) -0.19332	O(17) -0.19020	O(20) -0.20165	O(18) -0.18949
H(22) 0.19221	H(23) 0.19941	O(25) -0.27805	O(25) -0.27528	O(25) -0.27637	O(25) -0.27640	O(25) -0.27430
H(21) 0.19523	H(22) 0.18916	C(27) -0.14961	C(27) -0.14865	C(27) -0.14988	C(27) -0.14299	C(27) -0.14927
H(25) 0.21914	H(21) 0.21961	H(23) 0.19783	H(23) 0.19951	H(23) 0.19894	H(23) 0.19922	H(23) 0.19930
H(24) 0.18996	H(24) 0.18522	H(22) 0.18780	H(22) 0.18898	H(22) 0.18882	H(22) 0.18888	H(22) 0.18902



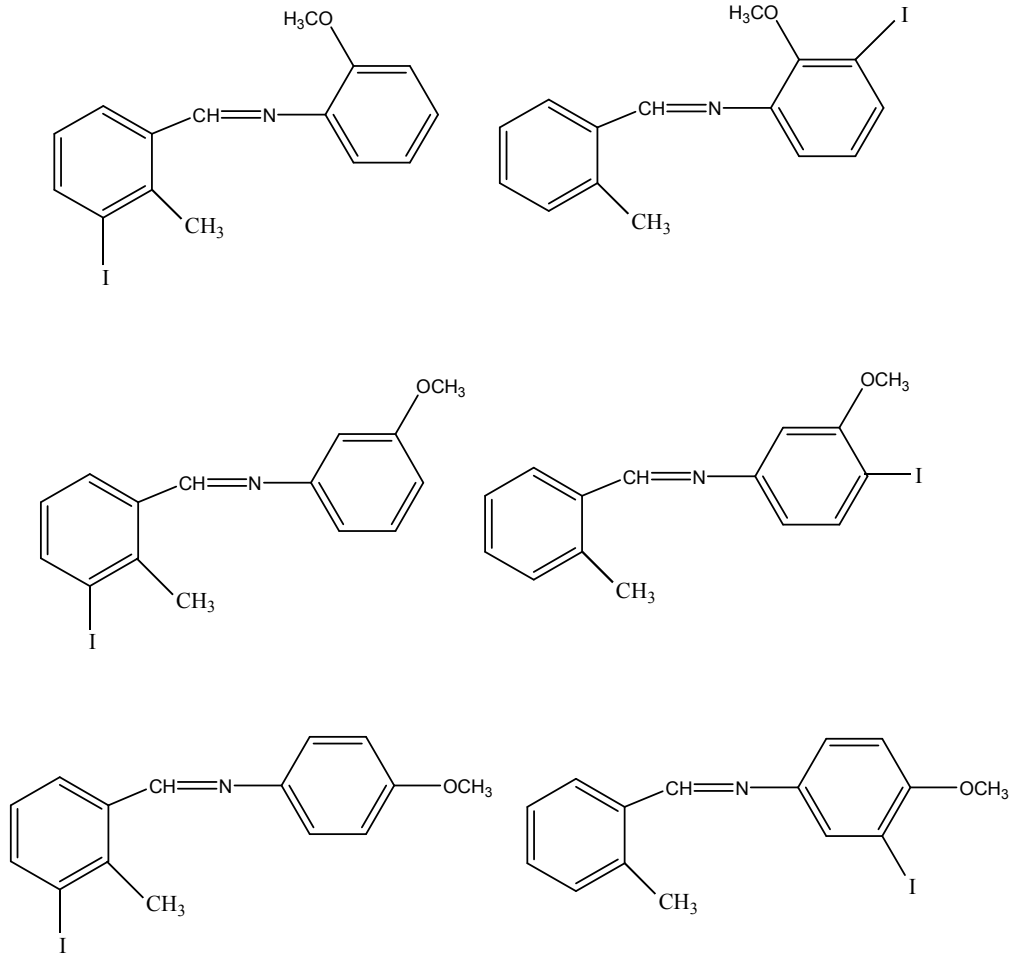
Çizelge 7.6 dikkatli bir şekilde incelendiğinde, B halkasında $R = \text{H}$ olduğu durumlarda, B halkasının karbonlarının negatif yüklerinin, A halkasına $-\text{CH}_3$ bağlandığında fazla değişmediği görülür. Atomik yük hesaplaması sonuçlarına göre elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleştirildiğinde olası ürünlerin aşağıdaki gibi olması beklenir.

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

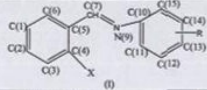
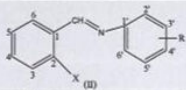
$X = -\text{CH}_3$, $R = 3', 5' - \text{OCH}_3$ olduğu zaman ise A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonların, B halkasında ise 4' karbonun negatif yükünde artma olduğu görülmektedir. Bu sonuç $R = \text{H}$ olduğundaki hesaplamalarla paralellik içindedir.

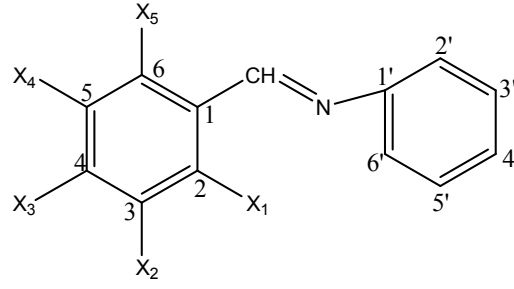
$X = -\text{CH}_3$, $R = 4', 6' - \text{OCH}_3$ olduğunda ise A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarda, B halkasında ise 3' ve 5' karbonlarında iyot süstitüsüyonu gerçekleşebilir. $X = \text{OCH}_3$ iken 3 ve 5' karbonlarına iyot bağlanacağı sonucunu gösterdi. Bu durumda iyotlu atomik yük hesaplamaları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



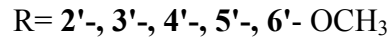
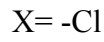
Çizelge 7.6. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -CH₃ ve R= 2', 3', 4'-OCH₃) atomik yükleri.

						
X=H R=H	X=CH ₃ R=H	X=CH ₃ R=2'-OCH ₃	X=CH ₃ R=3'-OCH ₃	X=CH ₃ R=4'-OCH ₃	X=CH ₃ R=6'-OCH ₃	X=CH ₃ R=5'-OCH ₃
Hf: 69,09401	Hf: 63,28329	Hf: 28,49293	Hf: 25,30054	Hf: 25,10582	Hf: 26,62781	Hf: 25,47809
GN: 0,09028	GN: 0,09344	GN: 0,08752	GN: 0,09299	GN: 0,07653	GN: 0,06553	GN: 0,06870
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.20156	C(1) -0.21063	C(1) -0.21209	C(1) -0.21114	C(1) -0.21005	C(1) -0.20305	C(1) -0.21122
C(2) -0.17633	C(2) -0.16925	C(2) -0.17226	C(2) -0.16870	C(2) -0.17096	C(2) -0.17652	C(2) -0.16880
C(3) -0.20412	C(3) -0.21333	C(3) -0.21360	C(3) -0.21401	C(3) -0.21266	C(3) -0.20342	C(3) -0.21375
C(4) -0.14466	C(4) -0.01495	C(4) -0.01920	C(4) -0.01411	C(4) -0.01749	C(4) -0.03130	C(4) -0.01352
C(5) -0.08542	C(5) -0.08141	C(5) -0.07800	C(5) -0.08347	C(5) -0.07714	C(5) -0.07706	C(5) -0.08313
C(6) -0.16945	C(6) -0.16799	C(6) -0.16799	C(6) -0.16677	C(6) -0.16945	C(6) -0.17217	C(6) -0.16750
C(7) -0.09785	C(7) -0.09110	C(7) -0.11643	C(7) -0.08572	C(7) -0.10106	C(7) -0.10170	C(7) -0.08681
N(9) -0.07663	N(9) -0.08167	N(9) -0.08011	N(9) -0.08730	N(9) -0.07201	N(9) -0.06922	N(9) -0.08477
C(10) -0.05115	C(10) -0.04960	C(10) -0.07423	C(10) -0.01060	C(10) -0.09083	C(10) -0.10758	C(10) -0.01340
C(11) -0.15613	C(11) -0.15783	C(11) -0.13309	C(11) -0.19803	C(11) -0.11289	C(11) 0.12975	C(11) -0.20628
C(12) -0.19386	C(12) -0.19334	C(12) -0.22805	C(12) -0.15046	C(12) -0.28146	C(12) -0.23675	C(12) 0.09558
C(13) -0.18819	C(13) -0.18904	C(13) -0.14703	C(13) -0.27562	C(13) 0.10056	C(13) -0.15946	C(13) -0.27819
C(14) -0.18046	C(14) -0.17985	C(14) -0.27160	C(14) 0.10834	C(14) -0.22915	C(14) -0.21092	C(14) -0.13565
C(15) -0.21528	C(15) -0.21600	C(15) 0.07214	C(15) -0.26869	C(15) -0.17597	C(15) -0.18833	C(15) -0.25712
H(23) 0.19395	C(25) -0.27584	O(19) -0.20358	O(16) -0.19382	O(17) -0.19104	O(20) -0.19912	O(18) -0.19051
H(22) 0.19221	H(23) 0.19525	C(25) -0.27415	C(25) -0.27611	C(25) -0.27490	C(25) -0.27577	C(25) -0.27681
H(21) 0.19523	H(22) 0.19210	C(29) -0.15009	C(29) -0.14810	C(29) -0.14919	C(29) -0.14551	C(29) -0.14867
H(25) 0.21914	H(21) 0.19681	H(23) 0.19365	H(23) 0.19540	H(23) 0.19482	H(23) 0.19464	H(23) 0.19516
H(24) 0.18996	H(24) 0.18742	H(22) 0.19079	H(22) 0.19193	H(22) 0.19181	H(22) 0.19224	H(22) 0.19198



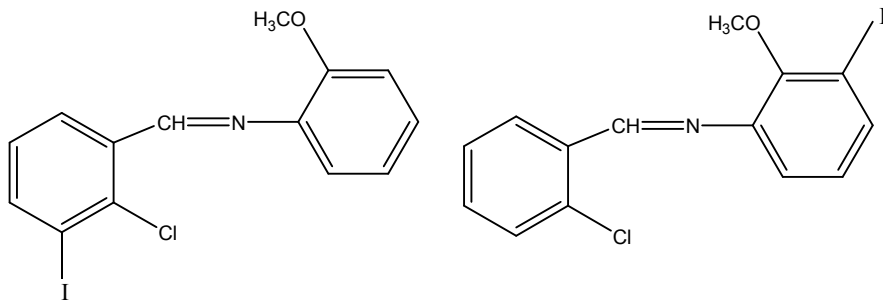
A halkası

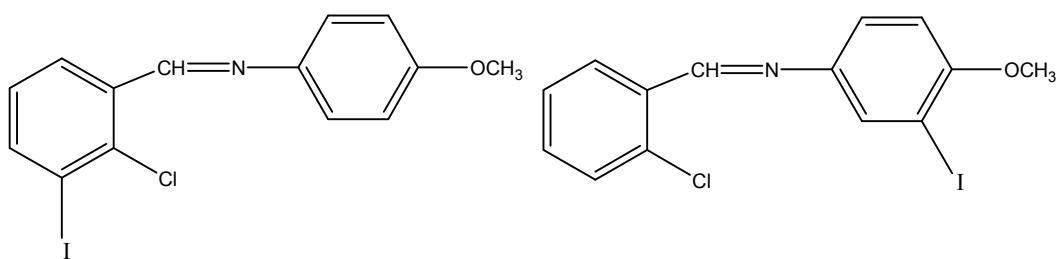
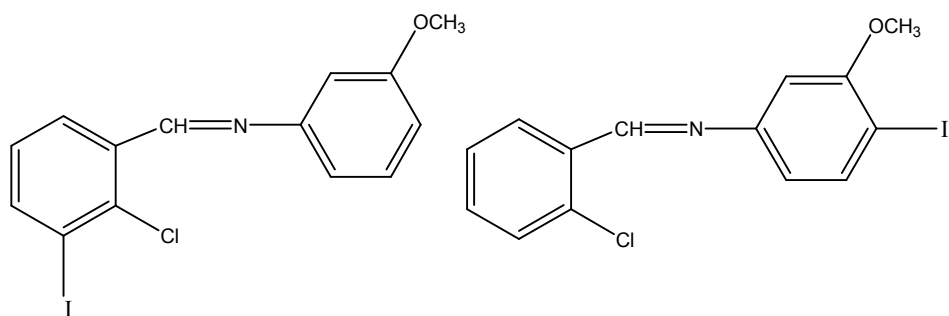
B halkası



Çizelge 7.7 incelendiği zaman B halkasında R= H durumunda halkadaki karbonların negatif yüklerinde A halkasına etkinlik azaltıcı olarak $-Cl$ bağlandığında azalma oldu. Klorun elektron çekici bir grup olması, her iki halkayı da deaktive ettiği sonucunu gösterdi. $X = -Cl$, $R = 2', 3', 4' - OCH_3$ olduğu durumda ise elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunun 3, 3', 4' ve 5' karbonlarında olması beklenir. Sonuçlar $X = -OH$ olduğu zamanki sonuçlarla uyum içindedir.

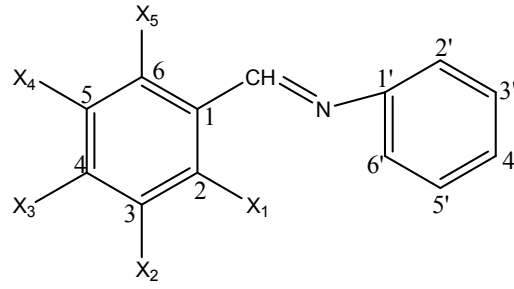
Atomik yük hesaplaması sonuçlarına göre elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunun aşağıdaki gibi olacağı düşünülmektedir.





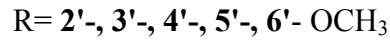
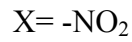
Çizelge 7.7. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -Cl ve R= 2', 3', 4'-OCH₃) atomik yükleri.

X=H R=H	X=Cl R=H	X=Cl R=2'-OCH ₃	X=Cl R=3'-OCH ₃	X=Cl R=4'-OCH ₃	X=Cl R=6'-OCH ₃	X=Cl R=5'-OCH ₃
Hf: 69,09401	Hf: 64,97415	Hf: 29,16157	Hf: 27,00185	Hf: 26,74524	Hf: 28,98650	Hf: 27,21852
GN: 0,09028	GN: 0,07784	GN: 0,09074	GN: 0,06317	GN: 0,07881	GN: 0,06262	GN: 0,07049
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.20156	C(1) -0.20489	C(1) -0.19785	C(1) -0.20541	C(1) -0.20420	C(1) -0.19859	C(1) -0.20554
C(2) -0.17633	C(2) -0.16243	C(2) -0.17069	C(2) -0.16186	C(2) -0.16421	C(2) -0.16731	C(2) -0.16195
C(3) -0.20412	C(3) -0.21490	C(3) -0.20367	C(3) -0.21559	C(3) -0.21425	C(3) -0.20597	C(3) -0.21530
C(4) -0.14466	C(4) -0.09230	C(4) -0.09486	C(4) -0.09167	C(4) -0.09349	C(4) -0.09195	C(4) -0.09242
C(5) -0.08542	C(5) -0.07474	C(5) -0.07519	C(5) -0.07683	C(5) -0.07020	C(5) -0.08150	C(5) -0.07654
C(6) -0.16945	C(6) -0.16086	C(6) -0.16193	C(6) -0.15960	C(6) -0.16248	C(6) -0.16124	C(6) -0.16032
C(7) -0.09785	C(7) -0.10173	C(7) -0.09862	C(7) -0.09617	C(7) -0.11216	C(7) -0.08887	C(7) -0.09724
N(9) -0.07663	N(9) -0.06564	N(9) -0.03016	N(9) -0.07134	N(9) -0.05558	N(9) -0.04867	N(9) -0.06895
C(10) -0.05115	C(10) -0.05176	C(10) -0.07793	C(10) -0.01261	C(10) -0.09325	C(10) -0.05849	C(10) -0.01551
C(11) -0.15613	C(11) -0.15316	C(11) -0.15609	C(11) -0.19338	C(11) -0.10801	C(11) 0.04059	C(11) -0.20141
C(12) -0.19386	C(12) -0.19468	C(12) -0.21594	C(12) -0.15180	C(12) -0.28306	C(12) -0.19957	C(12) 0.09452
C(13) -0.18819	C(13) -0.18691	C(13) -0.15774	C(13) -0.27340	C(13) 0.10275	C(13) -0.19231	C(13) -0.27656
C(14) -0.18046	C(14) -0.18127	C(14) -0.26333	C(14) 0.10701	C(14) -0.23066	C(14) -0.18707	C(14) -0.13683
C(15) -0.21528	C(15) -0.21423	C(15) 0.07382	C(15) -0.26708	C(15) -0.17408	C(15) -0.18617	C(15) -0.25562
H(23) 0.19395	C(25) 0.10835	O(19) -0.19593	O(16) -0.19399	O(17) -0.19105	O(20) -0.21241	O(18) -0.18978
H(22) 0.19221	H(23) 0.19730	C(25) 0.07677	C(25) 0.10870	C(25) 0.10557	C(25) 0.08115	C(25) 0.11129
H(21) 0.19523	H(22) 0.19582	C(26) -0.14714	C(26) -0.14812	C(26) -0.14937	C(26) -0.15327	C(26) -0.14885
H(25) 0.21914	H(21) 0.21232	H(25) 0.19600	H(23) 0.19744	H(23) 0.19688	H(25) 0.19742	H(23) 0.19719
H(24) 0.18996	H(24) 0.19189	H(22) 0.19540	H(22) 0.19565	H(22) 0.19554	H(22) 0.19627	H(22) 0.19566

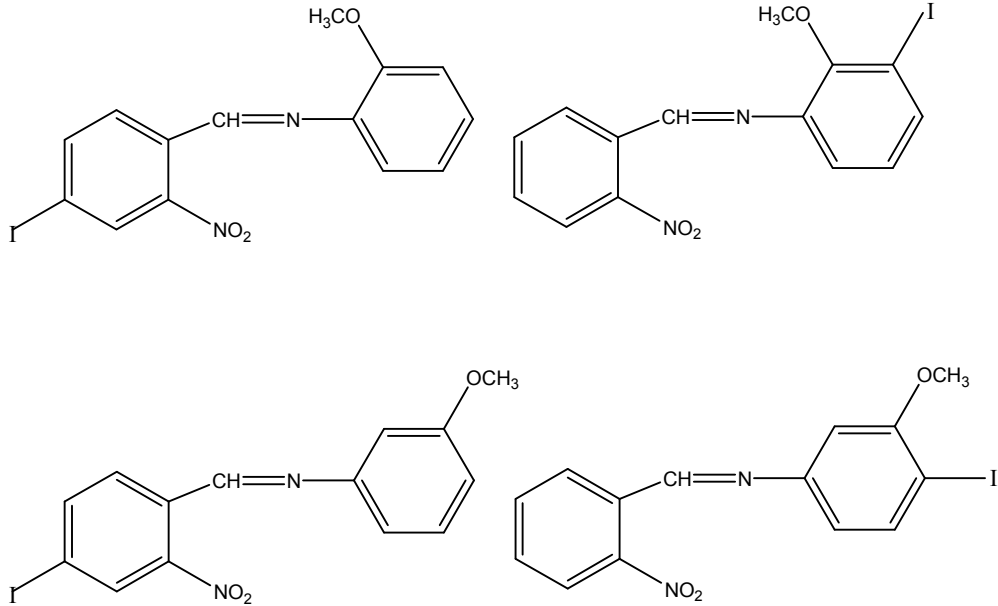


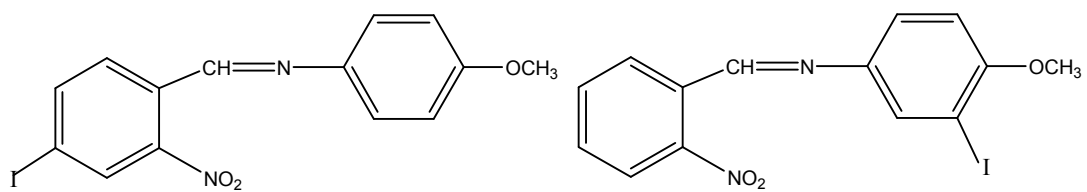
A halkası

B halkası

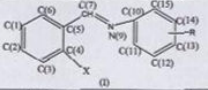
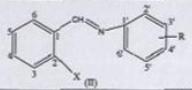


Çizelge 7.8' de verilen atomik yük hesaplaması sonuçlarına göre; A halkasına polarize çift bağ ve pozitif yük içeren meta yönlendirici $-NO_2$ süstitüenti bağlandığı zaman, elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleşebilecek karbonların B halkasına $2'-OCH_3$ bağlandığında 4, 3' ve 5', $3'-OCH_3$ olduğunda 4, 2' ve 4' ve $4'-OCH_3$ olduğunda ise 4, 3' ve 5' karbonları olacağı görüldü. Olası ürünler aşağıdaki gibidir.





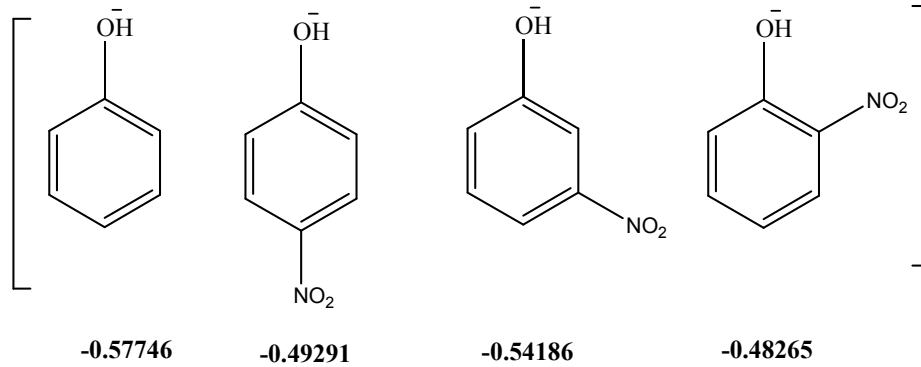
Çizelge 7.8. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= -NO₂ ve R= 2', 3', 4'-OCH₃) atomik yükleri.

						
X=H R=H	X=NO ₂ R=H	X=NO ₂ R=2'-OCH ₃	X=NO ₂ R=3'-OCH ₃	X=NO ₂ R=4'-OCH ₃	X=NO ₂ R=6'-OCH ₃	X=NO ₂ R=5'-OCH ₃
Hf: 69,09401 GN: 0,09028	Hf: 63,92362 GN: 0,04519	Hf: 28,28301 GN: 0,07359	Hf: 25,89249 GN: 0,09883	Hf: 25,69823 GN: 0,09651	Hf: 29,09835 GN: 0,08845	Hf: 25,75302 GN: 0,08913
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.20156	C(1) -0.14235	C(1) -0.13736	C(1) -0.14208	C(1) -0.14447	C(1) -0.14311	C(1) -0.13488
C(2) -0.17633	C(2) -0.20063	C(2) -0.20708	C(2) -0.20089	C(2) -0.19960	C(2) -0.20100	C(2) -0.20912
C(3) -0.20412	C(3) -0.11651	C(3) -0.11002	C(3) -0.11638	C(3) -0.11928	C(3) -0.11748	C(3) -0.10694
C(4) -0.14466	C(4) -0.38394	C(4) -0.40354	C(4) -0.38471	C(4) -0.38011	C(4) -0.38425	C(4) -0.41304
C(5) -0.08542	C(5) 0.02189	C(5) 0.02767	C(5) 0.02081	C(5) 0.02350	C(5) 0.03076	C(5) 0.03142
C(6) -0.16945	C(6) -0.19620	C(6) -0.19504	C(6) -0.19569	C(6) -0.19592	C(6) -0.19532	C(6) -0.19267
C(7) -0.09785	C(7) -0.13004	C(7) -0.12075	C(7) -0.12535	C(7) -0.14017	C(7) -0.14577	C(7) -0.13619
N(9) -0.07663	N(9) -0.04210	N(9) -0.02441	N(9) -0.04509	N(9) -0.03670	N(9) -0.02367	N(9) -0.03790
C(10) -0.05115	C(10) -0.05703	C(10) -0.06736	C(10) -0.01798	C(10) -0.10029	C(10) -0.08275	C(10) -0.02756
C(11) -0.15613	C(11) -0.15926	C(11) -0.16057	C(11) -0.20177	C(11) -0.10840	C(11) 0.11420	C(11) -0.21897
C(12) -0.19386	C(12) -0.18577	C(12) -0.19429	C(12) -0.14173	C(12) -0.27744	C(12) -0.22929	C(12) 0.09601
C(13) -0.18819	C(13) -0.18857	C(13) -0.17573	C(13) -0.27670	C(13) 0.10495	C(13) -0.16237	C(13) -0.27711
C(14) -0.18046	C(14) -0.18136	C(14) -0.21949	C(14) 0.10807	C(14) -0.23384	C(14) -0.19513	C(14) -0.13371
C(15) -0.21528	C(15) -0.21066	C(15) 0.04772	C(15) -0.26404	C(15) -0.16761	C(15) -0.19076	C(15) -0.24704
H(23) 0.19395	N(25) 1.33527	O(19) -0.20900	O(16) -0.19429	O(17) -0.19095	O(20) -0.20032	O(18) -0.19400
H(22) 0.19221	O(26) -0.60153	N(25) 1.33197	N(25) 1.33509	N(25) 1.33688	N(25) 1.33738	N(25) 1.33256
H(21) 0.19523	O(27) -0.59392	O(26) -0.60611	O(26) -0.60170	O(26) -0.60103	O(26) -0.60334	O(26) -0.61124
H(25) 0.21914	H(23) 0.20082	O(27) -0.59548	O(27) -0.59408	O(27) -0.59472	O(27) -0.59531	O(27) -0.59374
H(24) 0.18996	H(22) 0.20804	C(28) -0.14196	C(28) -0.14816	C(28) -0.14993	C(28) -0.14285	C(28) -0.14867

7.1.2. İyotlu atomik yük hesaplamaları

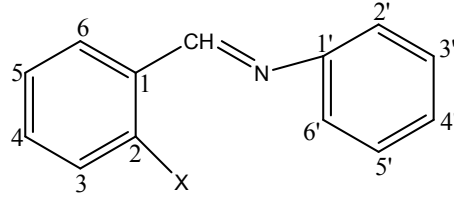
İyotlu atomik yük hesaplamalarında, A halkasına yine $X = -OH$, $-CH_3$, $-Cl$ ve $-NO_2$ grupları bağlıyken, bu kez A ve B halkalarındaki tüm karbonlara sırasıyla iyot bağlanarak yine aynı parametrede yükler hesaplandı (Çizelge 7.9-7.12).

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 bulundu.



Görüldüğü gibi fenoksi oksijeninin negatif yükü orto, meta ve para konumlarından nitro grubu bağlandığında azalmaktadır. Negatif yükteki azalmaya göre sıraladığımızda orto>para>meta şeklindedir. Fenoksi oksijeninin negatif yükündeki en çok azalmanın **o**- NO_2 konumunda olduğu görülmektedir. 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'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonuyla iyotlanması çalışmamızda iyodun hangi karbonlara süstitüe olabileceği yani en kararlı süstitüsyonun hangi karbonda olacağı tahmin edilmek istendi.

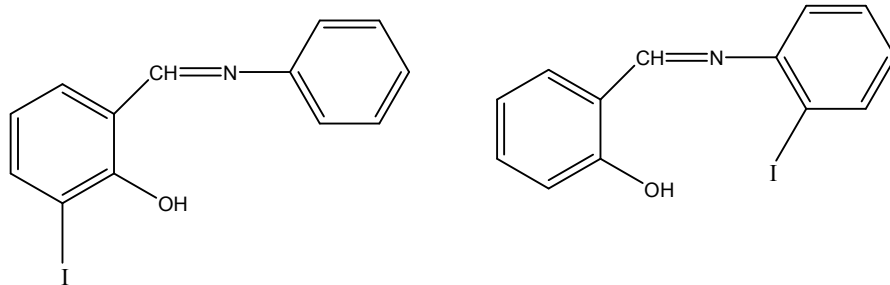


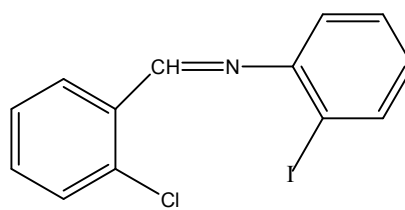
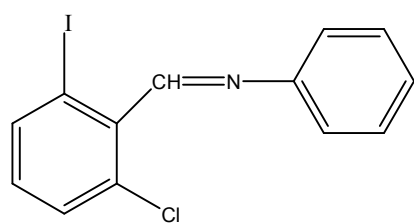
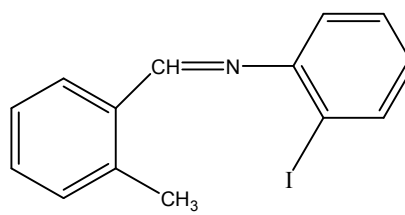
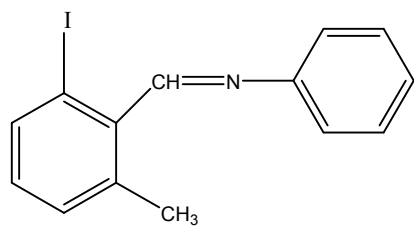
A halkası

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:





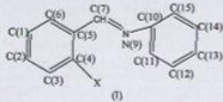
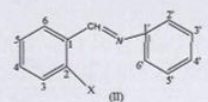
Çizelge 7.9. 2-((feniliminometil)fenol'ün iyotlu atomik yükleri.

X=OH	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(6')	I(5')	I(4')	I(3')	I(2')
HF: 21,33322 GN: 0,09869	HF: 47,20656 GN: 0,07236	HF: 42,86911 GN: 0,06065	HF: 42,65472 GN: 0,26639	HF: 47,19573 GN: 0,06593	HF: 48,86957 GN: 0,08470	HF: 42,96931 GN: 0,07620	HF: 42,86476 GN: 0,07461	HF: 42,92061 GN: 0,06641	HF: 50,51303 GN: 0,11849
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,25912 C(2) -0,12060 C(3) -0,23596 C(4) 0,18907 C(5) -0,22540 C(6) -0,10810 C(7) -0,05125 N(9) -0,14193 C(10) -0,04542 C(11) -0,16280 C(12) -0,18779 C(13) -0,18866 C(14) -0,17645 C(15) -0,21537 O(25) -0,27513	C(1) -0,25519 C(2) -0,09506 C(3) -0,27512 C(4) 0,21483 C(5) -0,22034 C(6) -0,10449 C(7) -0,05413 N(9) -0,13798 C(10) -0,04769 C(11) -0,16125 C(12) -0,18784 C(13) -0,18870 C(14) -0,17670 C(15) -0,21412 I(21) 0,09572	C(1) -0,21487 C(2) -0,11066 C(3) -0,25082 C(4) 0,19496 C(5) -0,22203 C(6) -0,10269 C(7) -0,05620 N(9) -0,13682 C(10) -0,04873 C(11) -0,16103 C(12) -0,18778 C(13) -0,18666 C(14) -0,17651 C(15) -0,21349 I(22) 0,04867	C(1) -0,23920 C(2) -0,09678 C(3) -0,27013 C(4) 0,19217 C(5) -0,21927 C(6) -0,08421 C(7) -0,05536 N(9) -0,13675 C(10) -0,04889 C(11) -0,16112 C(12) -0,18792 C(13) -0,18659 C(14) -0,17645 C(15) -0,21319 I(23) 0,04690	C(1) -0,23962 C(2) -0,11634 C(3) -0,27587 C(4) 0,19121 C(5) -0,18787 C(6) -0,08618 C(7) -0,05780 N(9) -0,13946 C(10) -0,04629 C(11) -0,16209 C(12) -0,18834 C(13) -0,18695 C(14) -0,17882 C(15) -0,21248 I(24) 0,03408	C(1) -0,26943 C(2) -0,11862 C(3) -0,27691 C(4) 0,19278 C(5) -0,22935 C(6) -0,10647 C(7) -0,04935 N(9) -0,12573 C(10) -0,01226 C(11) -0,16807 C(12) -0,16176 C(13) -0,18552 C(14) -0,17354 C(15) -0,21436 I(20) 0,09078	C(1) -0,25909 C(2) -0,11875 C(3) -0,27592 C(4) 0,19107 C(5) -0,22892 C(6) -0,10679 C(7) -0,04444 N(9) -0,14509 C(10) -0,03659 C(11) -0,15798 C(12) -0,17783 C(13) -0,16506 C(14) -0,16970 C(15) -0,21507 I(18) 0,05814	C(1) -0,24888 C(2) -0,11880 C(3) -0,27595 C(4) 0,19073 C(5) -0,22863 C(6) -0,10678 C(7) -0,04418 N(9) -0,14718 C(10) -0,03963 C(11) -0,15929 C(12) -0,18166 C(13) -0,18101 C(14) -0,15012 C(15) -0,21218 I(17) 0,05712	C(1) -0,25895 C(2) -0,11869 C(3) -0,27618 C(4) 0,19065 C(5) -0,22909 C(6) -0,10631 C(7) -0,04340 N(9) -0,14681 C(10) -0,03521 C(11) -0,16220 C(12) -0,18098 C(13) -0,16497 C(14) -0,16412 C(15) -0,19438 I(16) 0,05359	C(1) -0,26022 C(2) -0,11985 C(3) -0,27640 C(4) 0,18922 C(5) -0,23333 C(6) -0,10652 C(7) -0,03336 N(9) -0,13869 C(10) -0,00324 C(11) -0,18351 C(12) -0,17599 C(13) -0,19439 C(14) -0,15048 C(15) -0,20902 I(19) 0,06268
H(21) 0,19941 H(22) 0,18916 H(23) 0,21961 H(24) 0,18522 H(8) 0,17269	O(25) -0,24917 H(21) 0,20309 H(22) 0,21193 H(24) 0,18862 H(8) 0,17485	O(25) -0,27114 H(23) 0,22452 H(21) 0,24352 H(24) 0,19010 H(8) 0,17501	O(25) -0,27264 H(23) 0,21464 H(21) 0,22426 H(24) 0,21110 H(8) 0,17651	O(25) -0,27484 H(23) 0,22505 H(22) 0,19501 H(21) 0,22275 H(8) 0,19906	O(25) -0,27112 H(23) 0,19972 H(22) 0,18930 H(21) 0,22011 H(24) 0,18461	O(25) -0,27285 H(23) 0,20006 H(22) 0,18975 H(21) 0,22049 H(24) 0,18528	O(25) -0,27372 H(23) 0,20016 H(22) 0,18980 H(21) 0,22034 H(24) 0,18351	O(25) -0,27387 H(23) 0,20026 H(22) 0,18973 H(21) 0,22024 H(24) 0,18620	O(25) -0,27268 H(23) 0,19974 H(22) 0,18929 H(21) 0,21998 H(24) 0,18690

Çizelge 7.10. N-(2-metilbenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.

X=CH ₃	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(6')	I(5')	I(4')	I(3')	I(2')
Hf: 63,28329 GN: 0,09344	Hf: 85,33731 GN: 0,07716	Hf: 82,79159 GN: 0,07098	Hf: 84,66716 GN: 0,08009	Hf: 87,96952 GN: 0,14923	Hf: 87,07341 GN: 0,09955	Hf: 84,73087 GN: 0,23586	Hf: 84,69878 GN: 0,05755	Hf: 84,75012 GN: 0,05765	Hf: 86,42832 GN: 0,09504
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.21063 C(2) -0.16925 C(3) -0.21333 C(4) -0.01495 C(5) -0.08141 C(6) -0.16799 C(7) -0.09110 N(9) -0.08167 C(10) -0.04960 C(11) -0.15783 C(12) -0.19334 C(13) -0.18904 C(14) -0.17985 C(15) -0.21600 C(25) -0.27584 H(23) 0.19525 H(22) 0.19210 H(21) 0.19681 H(24) 0.18742 H(8) 0.15922	C(1) -0.20639 C(2) -0.15024 C(3) -0.18727 C(4) 0.02589 C(5) -0.08193 C(6) -0.16665 C(7) -0.09642 N(9) -0.07517 C(10) -0.05272 C(11) -0.15595 C(12) -0.19340 C(13) -0.18717 C(14) -0.18008 C(15) -0.21437 I(21) 0.04452 C(25) -0.29350 H(23) 0.20094 H(22) 0.21728 H(24) 0.19021 H(8) 0.16015	C(1) -0.18549 C(2) -0.15627 C(3) -0.18887 C(4) -0.00919 C(5) -0.07697 C(6) -0.16336 C(7) -0.09702 N(9) -0.07604 C(10) -0.05277 C(11) -0.15621 C(12) -0.19340 C(13) -0.18710 C(14) -0.17994 C(15) -0.21421 I(22) 0.04712 C(25) -0.27776 H(23) 0.22048 H(21) 0.22209 H(24) 0.19243 H(8) 0.16153	C(1) -0.19245 C(2) -0.14563 C(3) -0.20703 C(4) -0.01326 C(5) -0.07286 C(6) -0.14578 C(7) -0.09645 N(9) -0.07613 C(10) -0.05295 C(11) -0.15631 C(12) -0.19355 C(13) -0.18706 C(14) -0.17986 C(15) -0.21390 I(23) 0.04578 C(25) -0.27842 H(22) 0.21758 H(21) 0.20168 H(24) 0.21357 H(8) 0.16317	C(1) -0.17897 C(2) -0.17296 C(3) -0.19979 C(4) -0.03188 C(5) -0.04246 C(6) -0.15347 C(7) -0.10496 N(9) -0.06103 C(10) -0.05648 C(11) -0.15480 C(12) -0.19495 C(13) -0.18690 C(14) -0.18165 C(15) -0.21316 I(24) 0.04193 C(25) -0.27240 H(23) 0.21979 H(22) 0.19710 H(21) 0.19853 H(8) 0.18885	C(1) -0.20436 C(2) -0.17693 C(3) -0.19847 C(4) -0.06129 C(5) -0.08076 C(6) -0.14816 C(7) -0.09740 N(9) -0.04370 C(10) -0.01818 C(11) -0.16993 C(12) -0.16124 C(13) -0.19047 C(14) -0.17762 C(15) -0.21234 I(20) 0.08631 C(25) -0.26483 H(23) 0.19516 H(22) 0.19193 H(21) 0.19521 H(24) 0.20974	C(1) -0.21087 C(2) -0.16720 C(3) -0.21363 C(4) -0.01247 C(5) -0.08522 C(6) -0.16650 C(7) -0.08379 N(9) -0.08405 C(10) -0.04090 C(11) -0.13288 C(12) -0.17873 C(13) -0.16563 C(14) -0.17292 C(15) -0.21548 I(18) 0.04972 C(25) -0.27695 H(23) 0.19593 H(22) 0.19265 H(21) 0.19767 H(24) 0.18735	C(1) -0.21066 C(2) -0.16726 C(3) -0.21359 C(4) -0.01300 C(5) -0.08502 C(6) -0.16645 C(7) -0.08358 N(9) -0.08632 C(10) -0.04398 C(11) -0.15320 C(12) -0.16753 C(13) -0.17762 C(14) -0.15379 C(15) -0.21259 I(17) 0.05031 C(25) -0.27629 H(23) 0.19602 H(22) 0.19270 H(21) 0.19754 H(24) 0.18760	C(1) -0.21073 C(2) -0.17273 C(3) -0.21383 C(4) -0.01305 C(5) -0.08555 C(6) -0.16589 C(7) -0.08298 N(9) -0.08580 C(10) -0.03955 C(11) -0.15731 C(12) -0.18631 C(13) -0.16559 C(14) -0.16354 C(15) -0.19531 I(16) 0.04691 C(25) -0.27620 H(23) 0.19618 H(22) 0.19262 H(21) 0.19744 H(24) 0.18841	C(1) -0.20721 C(2) -0.17273 C(3) -0.20853 C(4) -0.02156 C(5) -0.08737 C(6) -0.16951 C(7) -0.08067 N(9) -0.06659 C(10) -0.00483 C(11) -0.18404 C(12) -0.17884 C(13) -0.19708 C(14) -0.15508 C(15) -0.20402 I(19) 0.05475 C(25) -0.27709 H(23) 0.19508 H(22) 0.19208 H(21) 0.19676 H(24) 0.19133

Çizelge 7.11. N-(2-klorobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.

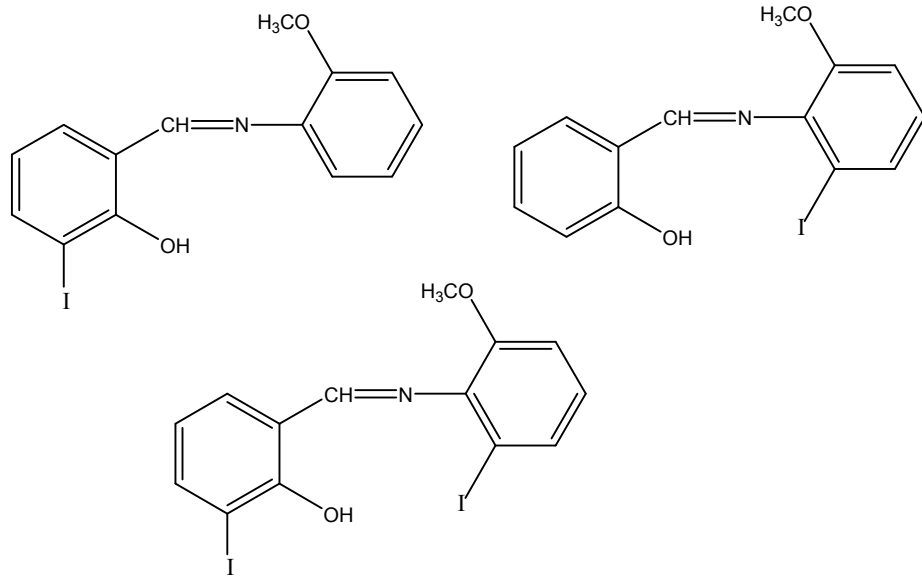
X=Cl	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(6')	I(5')	I(4')	I(3')	I(2')
Hf: 64,97415	Hf: 90,05105	Hf: 86,68700	Hf: 86,54052	Hf: 90,37765	Hf: 90,61896	Hf: 86,48889	Hf: 86,40495	Hf: 86,44571	Hf: 93,72192
GN: 0,07784	GN: 0,05659	GN: 0,09624	GN: 0,09304	GN: 0,07409	GN: 0,08462	GN: 0,06820	GN: 0,08646	GN: 0,04800	GN: 0,08750
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) -0.16243	C(2) -0.13381	C(2) -0.15645	C(2) -0.13810	C(2) -0.16463	C(2) -0.16771	C(2) -0.16038	C(2) -0.16400	C(2) -0.16031	C(2) -0.16235
C(3) -0.21490	C(3) -0.21809	C(3) -0.18945	C(3) -0.20898	C(3) -0.20265	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) -0.09847	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) -0.03653	C(5) -0.07806	C(5) -0.07872	C(5) -0.07679	C(5) -0.07901	C(5) -0.08431
C(6) -0.16086	C(6) -0.15746	C(6) -0.15616	C(6) -0.13762	C(6) -0.15259	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) -0.06564	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) -0.05426	C(10) -0.05458	C(10) -0.05761	C(10) -0.02042	C(10) -0.04305	C(10) -0.04924	C(10) -0.04161	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) -0.19588	C(12) -0.16034	C(12) -0.18083	C(12) -0.16911	C(12) -0.18762	C(12) -0.17779
C(13) -0.18691	C(13) -0.18582	C(13) -0.18526	C(13) -0.18517	C(13) -0.18496	C(13) -0.19101	C(13) -0.16351	C(13) -0.17573	C(13) -0.16347	C(13) -0.19756
C(14) -0.18127	C(14) -0.18129	C(14) -0.18130	C(14) -0.18125	C(14) -0.18263	C(14) -0.17751	C(14) -0.17440	C(14) -0.15560	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
Cl(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) 0.05163	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) 0.19582	H(23) 0.20083	H(23) 0.22161	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) 0.21232	H(22) 0.21851	H(21) 0.23582	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) 0.16958	H(8) 0.19512	H(24) 0.19680	H(24) 0.19181	H(24) 0.19409	H(24) 0.19285	H(24) 0.19449

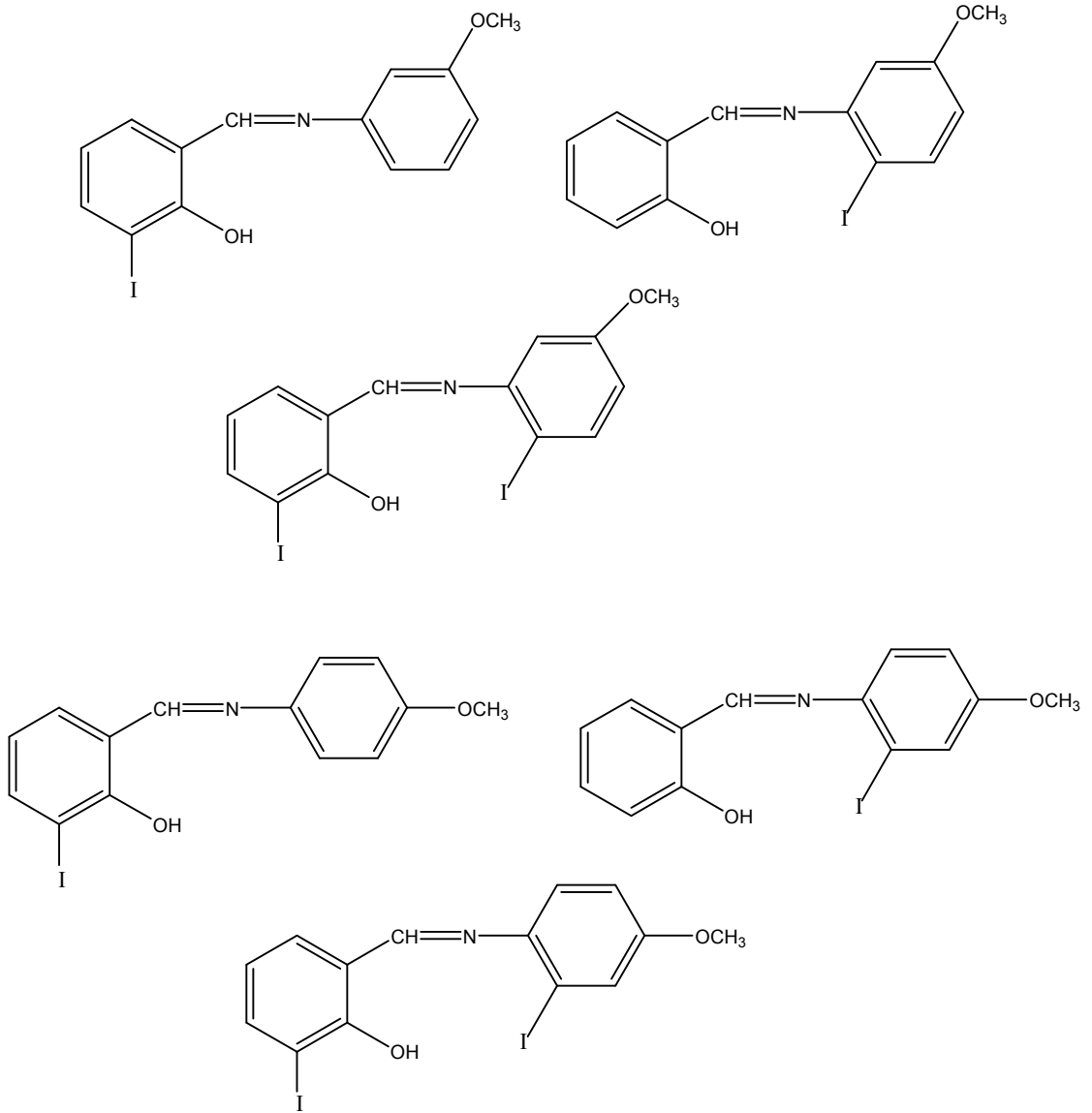
Çizelge 7.12. N-(2-nitrobenzilden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.

X=NO ₂	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(6')	I(5')	I(4')	I(3')	I(2')
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) -0,14438	C(1) -0,14086	C(1) -0,14375	C(1) -0,14557	C(1) -0,14508
C(2) -0,20963	C(2) -0,17412	C(2) -0,21058	C(2) -0,17436	C(2) -0,19566	C(2) -0,19969	C(2) -0,20368	C(2) -0,19895	C(2) -0,19700	C(2) -0,19766
C(3) -0,11651	C(3) -0,15035	C(3) -0,09221	C(3) -0,11338	C(3) -0,11668	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) -0,37969
C(5) 0,02189	C(5) 0,03260	C(5) 0,02971	C(5) 0,03331	C(5) 0,05993	C(5) 0,02104	C(5) 0,03681	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) -0,14175	C(7) -0,14034	C(7) -0,16535	C(7) -0,15939	C(7) -0,15942	C(7) -0,15863	C(7) -0,11333
N(9) -0,04210	N(9) -0,03452	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) -0,05092	N(9) -0,04231
C(10) -0,03703	C(10) -0,07095	C(10) -0,06712	C(10) -0,06725	C(10) -0,06481	C(10) -0,03413	C(10) -0,06629	C(10) -0,06019	C(10) -0,05497	C(10) -0,01666
C(11) -0,15926	C(11) -0,14796	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) -0,19597	C(12) -0,15196	C(12) -0,16795	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) -0,19860	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) 0,15606	I(18) 0,05925	I(17) 0,05960	I(16) 0,05539	I(19) 0,04704
O(26) -0,60153	N(25) 1,32888	N(25) 1,30743	N(25) 1,30606	N(25) 1,30796	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 B halkasında 2', 3', 4'-OCH₃ olduğundan -OCH₃'ün iyot süstitüsüyonundaki etkisini anlamak için, A halkasında X= -OH iken B halkasında 2', 3', 4'-OCH₃ olduğunda iyotlu atomik yük hesaplarını da PM3 parametresiyle hesaplamak istedik (Çizelge 7.13-7.15).


X= -OH, R= 2', 3', 4'-OCH₃ 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 metoksi (-OCH₃) süstitüentinin etkisiyle gerçekleştiği sonucuna varabiliriz.

Çizelge 7.13. 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) iyotlu atomik yükleri.



X-OH	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(6')	I(5')	I(4')	I(3')
Hf: 13,62042	Hf: 12,17861	Hf: 7,80660	Hf: 7,57888	Hf: 11,67764	Hf: 14,18580	Hf: 8,02590	Hf: 8,04946	Hf: 13,21144
GN: 0,09302	GN: 0,09662	GN: 0,08577	GN: 0,09256	GN: 0,07512	GN: 0,08907	GN: 0,09792	GN: 0,06278	GN: 0,09860
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,26080	C(1) -0,25666	C(1) -0,23671	C(1) -0,21721	C(1) -0,24113	C(1) -0,26195	C(1) -0,26078	C(1) -0,26054	C(1) -0,25752
C(2) -0,12343	C(2) -0,09815	C(2) -0,19989	C(2) -0,09987	C(2) -0,11818	C(2) -0,12166	C(2) -0,11171	C(2) -0,12176	C(2) -0,11982
C(3) -0,27667	C(3) -0,27266	C(3) -0,25181	C(3) -0,27077	C(3) -0,27833	C(3) -0,27730	C(3) -0,27658	C(3) -0,27659	C(3) -0,27436
C(4) 0,18305	C(4) 0,21280	C(4) 0,19108	C(4) 0,18820	C(4) 0,18779	C(4) 0,18738	C(4) 0,18688	C(4) 0,18652	C(4) 0,18787
C(5) -0,22110	C(5) -0,21382	C(5) -0,21757	C(5) -0,21475	C(5) -0,19168	C(5) -0,22488	C(5) -0,22447	C(5) -0,22418	C(5) -0,23048
C(6) -0,10031	C(6) -0,10478	C(6) -0,10282	C(6) -0,08847	C(6) -0,08640	C(6) -0,10660	C(6) -0,10709	C(6) -0,10708	C(6) -0,10721
C(7) -0,07490	C(7) -0,07795	C(7) -0,08033	C(7) -0,07947	C(7) -0,04463	C(7) -0,07201	C(7) -0,06842	C(7) -0,06817	C(7) -0,04240
N(9) -0,13922	N(9) -0,13503	N(9) -0,13373	N(9) -0,13365	N(9) -0,12622	N(9) -0,12321	N(9) -0,14191	N(9) -0,14189	N(9) -0,13527
O(10) -0,07127	O(10) -0,07391	O(10) -0,07513	O(10) -0,07510	O(10) -0,07408	O(10) -0,05668	O(10) -0,06374	O(10) -0,06668	O(10) -0,07042
O(11) -0,11737	O(11) -0,11585	O(11) -0,13558	O(11) -0,13559	O(11) -0,15749	O(11) -0,14635	O(11) -0,11231	O(11) -0,13218	O(11) -0,19915
O(12) -0,22291	O(12) -0,22271	O(12) -0,22275	O(12) -0,22302	O(12) -0,21423	O(12) -0,19488	O(12) -0,21195	O(12) -0,19689	O(12) -0,19913
C(13) -0,14629	C(13) -0,14482	C(13) -0,14489	C(13) -0,14398	C(13) -0,14886	C(13) -0,14532	C(13) -0,12174	C(13) -0,13832	C(13) -0,15282
C(14) -0,25875	C(14) -0,25859	C(14) -0,25858	C(14) -0,26864	C(14) -0,23935	C(14) -0,26341	C(14) -0,26368	C(14) -0,24573	C(14) -0,21402
C(15) 0,07418	C(15) 0,07564	C(15) 0,07652	C(15) 0,07699	C(15) 0,07618	C(15) 0,07316	C(15) 0,07691	C(15) 0,07994	C(15) 0,12020
O(19) -0,20610	O(19) -0,20668	O(19) -0,20686	O(19) -0,20666	O(19) -0,19989	O(19) -0,20504	I(18) 0,06026	I(17) 0,05669	I(16) 0,04406
O(25) -0,27805	I(21) 0,08969	I(22) 0,04225	I(23) 0,04018	I(24) 0,03702	I(20) 0,09231	O(19) -0,20503	O(19) -0,20374	O(19) -0,18301
C(27) -0,14961	O(25) -0,25176	O(25) -0,17394	O(25) -0,17546	O(25) -0,17505	O(25) -0,17322	O(25) -0,17580	O(25) -0,17664	O(25) -0,17408
H(23) 0,19783	C(27) -0,14961	C(27) -0,14967	C(27) -0,14994	C(27) -0,14520	C(27) -0,14994	C(27) -0,15050	C(27) -0,15201	C(27) -0,14755
H(22) 0,18780	H(23) 0,20162	H(23) 0,22134	H(22) 0,21366	H(23) 0,22405	H(23) 0,19819	H(23) 0,19843	H(23) 0,19853	H(23) 0,20037
H(21) 0,21812	H(22) 0,21095	H(21) 0,24239	H(21) 0,22287	H(22) 0,19412	I(22) 0,18797	H(22) 0,18836	H(22) 0,18842	H(22) 0,19012

Çizelge 7.14. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) iyotlu atomik yükleri.

X=OH	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(6')	I(5')	I(4')	I(2')
Hf: 16,70004	Hf: 9,17037	Hf: 4,83123	Hf: 4,61952	Hf: 9,22236	Hf: 10,82300	Hf: 4,95205	Hf: 15,58763	Hf: 16,86510
GN: 0,06783	GN: 0,09276	GN: 0,08095	GN: 0,06476	GN: 0,09156	GN: 0,08213	GN: 0,09332	GN: 0,07920	GN: 0,07612
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.25970	C(1) -0.25578	C(1) -0.23545	C(1) -0.23976	C(1) -0.24014	C(1) -0.26105	C(1) -0.25968	C(1) -0.25958	C(1) -0.26053
C(2) -0.12002	C(2) -0.09451	C(2) -0.10990	C(2) -0.09622	C(2) -0.11587	C(2) -0.11804	C(2) -0.11822	C(2) -0.11853	C(2) -0.12017
C(3) -0.27667	C(3) -0.27553	C(3) -0.25157	C(3) -0.27092	C(3) -0.27664	C(3) -0.27770	C(3) -0.27667	C(3) -0.27672	C(3) -0.27660
C(4) 0.19005	C(4) 0.21784	C(4) 0.19593	C(4) 0.19311	C(4) 0.19214	C(4) 0.19379	C(4) 0.19202	C(4) 0.19151	C(4) 0.18928
C(5) -0.22739	C(5) -0.22237	C(5) -0.22405	C(5) -0.22133	C(5) -0.18973	C(5) -0.23139	C(5) -0.23082	C(5) -0.23012	C(5) -0.23325
C(6) -0.10690	C(6) -0.10324	C(6) -0.10147	C(6) -0.08293	C(6) -0.08721	C(6) -0.10528	C(6) -0.10563	C(6) -0.10577	C(6) -0.10669
C(7) -0.04579	C(7) -0.04866	C(7) -0.05075	C(7) -0.04989	C(7) -0.05215	C(7) -0.04406	C(7) -0.03925	C(7) -0.04004	C(7) -0.03363
N(9) -0.14787	N(9) -0.14389	N(9) -0.14272	N(9) -0.14267	N(9) -0.14558	N(9) -0.13160	N(9) -0.15078	N(9) -0.15133	N(9) -0.14000
C(10) -0.00604	C(10) -0.00820	C(10) -0.00916	C(10) -0.00928	C(10) -0.00870	C(10) 0.02798	C(10) 0.00300	C(10) 0.00068	C(10) 0.03383
C(11) -0.20339	C(11) -0.20218	C(11) -0.20209	C(11) -0.20222	C(11) -0.20319	C(11) -0.20622	C(11) -0.17911	C(11) -0.20077	C(11) -0.22572
C(12) -0.14450	C(12) -0.14445	C(12) -0.14429	C(12) -0.14440	C(12) -0.14483	C(12) -0.11791	C(12) -0.13337	C(12) -0.12922	C(12) -0.13205
C(13) -0.27587	C(13) -0.27467	C(13) -0.27415	C(13) -0.27417	C(13) -0.27461	C(13) -0.27381	C(13) -0.25554	C(13) -0.25143	C(13) -0.28389
C(14) 0.11235	C(14) 0.11231	C(14) 0.11264	C(14) 0.11272	C(14) 0.11219	C(14) 0.11688	C(14) 0.12069	C(14) 0.15570	C(14) 0.14206
C(15) -0.26881	C(15) -0.26771	C(15) -0.26721	C(15) -0.26695	C(15) -0.26589	C(15) -0.26949	C(15) -0.26925	C(15) -0.27722	C(15) -0.27252
O(16) -0.19332	O(16) -0.19324	O(16) -0.19308	O(16) -0.19282	O(16) -0.19234	O(16) -0.19226	O(16) -0.19077	O(16) -0.18489	O(16) -0.16901
O(25) -0.27528	I(21) 0.09518	I(22) 0.04821	I(23) 0.04704	I(24) 0.03777	I(20) 0.09019	I(18) 0.05457	I(17) 0.06315	I(19) 0.10570
C(27) -0.14865	O(25) -0.24929	O(25) -0.27126	O(25) -0.27277	O(25) -0.27505	O(25) -0.27126	O(25) -0.27308	O(25) -0.27405	O(25) -0.27306
H(23) 0.19951	C(27) -0.14879	C(27) -0.14891	C(27) -0.14896	C(27) -0.14899	C(27) -0.14964	C(27) -0.15125	C(27) -0.16909	C(27) -0.15783
H(22) 0.18898	H(23) 0.20319	H(23) 0.22463	H(22) 0.21442	H(23) 0.22487	H(23) 0.19981	H(23) 0.20013	H(23) 0.20008	H(23) 0.19949
H(21) 0.21953	H(22) 0.21179	H(21) 0.24344	H(21) 0.22416	H(22) 0.19476	H(22) 0.18910	H(22) 0.18955	H(22) 0.18948	H(22) 0.18904

Çizelge 7.15. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) iyotlu atomik yükleri.

X=OH	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(6')	I(5')	I(3')	I(2')
Hf: 16,85276	Hf: 8,99378	Hf: 4,64937	Hf: 4,42778	Hf: 8,99242	Hf: 10,74881	Hf: 15,64202	Hf: 9,17621	Hf: 12,75309
GN: 0,06181	GN: 0,07843	GN: 0,09336	GN: 0,06504	GN: 0,07953	GN: 0,05913	GN: 0,09342	GN: 0,08193	GN: 0,05342
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.25856	C(1) -0.25457	C(1) -0.23432	C(1) -0.23771	C(1) -0.23911	C(1) -0.25986	C(1) -0.25860	C(1) -0.25848	C(1) -0.26016
C(2) -0.12243	C(2) -0.09698	C(2) -0.11126	C(2) -0.09861	C(2) -0.11815	C(2) -0.12052	C(2) -0.12114	C(2) -0.12122	C(2) -0.12099
C(3) -0.27533	C(3) -0.27328	C(3) -0.25032	C(3) -0.26957	C(3) -0.27526	C(3) -0.27625	C(3) -0.27530	C(3) -0.27548	C(3) -0.27628
C(4) 0.18629	C(4) 0.21406	C(4) 0.19219	C(4) 0.18937	C(4) 0.18839	C(4) 0.18977	C(4) 0.18778	C(4) 0.18722	C(4) 0.18791
C(5) -0.22055	C(5) -0.21538	C(5) -0.21701	C(5) -0.21428	C(5) -0.18280	C(5) -0.22437	C(5) -0.22319	C(5) -0.22295	C(5) -0.23071
C(6) -0.10974	C(6) -0.10616	C(6) -0.10435	C(6) -0.08595	C(6) -0.08742	C(6) -0.10816	C(6) -0.10879	C(6) -0.10852	C(6) -0.10759
C(7) -0.06184	C(7) -0.06502	C(7) -0.06719	C(7) -0.06632	C(7) -0.06867	C(7) -0.06609	C(7) -0.05711	C(7) -0.05680	C(7) -0.04005
N(9) -0.13105	N(9) -0.12686	N(9) -0.12563	N(9) -0.12561	N(9) -0.12832	N(9) -0.11470	N(9) -0.13183	N(9) -0.13394	N(9) -0.13119
C(10) -0.08775	C(10) -0.09030	C(10) -0.09147	C(10) -0.09159	C(10) -0.09081	C(10) -0.05447	C(10) -0.08226	C(10) -0.08071	C(10) -0.04484
C(11) -0.11685	C(11) -0.11526	C(11) -0.11493	C(11) -0.11500	C(11) -0.11610	C(11) -0.12277	C(11) -0.10277	C(11) -0.11516	C(11) -0.13803
C(12) -0.27691	C(12) -0.27725	C(12) -0.27738	C(12) -0.27754	C(12) -0.27774	C(12) -0.25403	C(12) -0.25171	C(12) -0.27227	C(12) -0.26502
C(13) 0.10199	C(13) 0.10354	C(13) 0.10428	C(13) 0.10432	C(13) 0.10380	C(13) 0.10652	C(13) 0.14340	C(13) 0.13055	C(13) 0.09727
C(14) -0.22630	C(14) -0.22670	C(14) -0.22659	C(14) -0.22651	C(14) -0.22677	C(14) -0.22352	C(14) -0.23172	C(14) -0.22830	C(14) -0.20074
C(15) -0.17482	C(15) -0.17345	C(15) -0.17279	C(15) -0.17253	C(15) -0.17195	C(15) -0.17387	C(15) -0.17270	C(15) -0.15180	C(15) -0.17086
O(17) -0.19020	O(17) -0.18999	O(17) -0.18976	O(17) -0.18970	O(17) -0.18982	O(17) -0.18785	O(17) -0.18154	O(17) -0.18762	O(17) -0.18744
O(25) -0.27637	I(2) 0.09331	I(2) 0.04661	I(2) 0.04521	I(2) 0.03317	I(2) 0.08982	I(18) 0.06664	O(17) -0.16617	I(19) 0.06509
C(27) -0.14988	O(25) -0.25031	O(25) -0.27235	O(25) -0.27386	O(25) -0.27611	O(25) -0.27224	O(25) -0.27454	O(25) -0.27587	O(25) -0.27398
H(23) 0.19894	C(27) -0.15011	C(27) -0.15023	C(27) -0.15021	C(27) -0.15006	C(27) -0.15208	C(27) -0.17017	C(27) -0.15907	C(27) -0.15055
H(22) 0.18882	H(23) 0.20265	H(23) 0.22417	H(22) 0.21438	H(23) 0.22462	H(23) 0.19921	H(23) 0.19936	H(23) 0.19946	H(23) 0.19934
H(21) 0.21897	H(22) 0.21173	H(21) 0.24297	H(21) 0.22361	H(22) 0.19468	H(22) 0.18896	H(22) 0.18921	H(22) 0.18916	H(22) 0.18900

7.1.3. Termodinamik hesaplamalar

Bir tepkimenin istemli ya da istemsiz olduğunu, tepkimenin ısıya bağımlılığını belirlemede termodinamik verileri kullanılabilir. Bu verilerden entalpi (H) , iç enerjinin basınç–hacim çarpımıyla toplamı olarak ifade edilebilir. Atmosfere açık tepkimelerde sistem ısındıkça ya da geniştikçe küçük bir miktar basınç-hacim işi yapıldığından bu durumda ölçülen tepkime ısısı farklı olacaktır. Bu nedenle yeni bir özellik tanımlamak gerekir. Bu özellik entalpi 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; $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ olarak ifade edilir ve istemliliğin bir ölçütü olarak kabul edilir. ΔG^0 nin işareti ve büyüklüğü ile ilgili bilgiler çizelge 7.16 ve çizelge 7.17'de verilmiştir.

Çizelge 7.16. İstemli Değişimin Ölçütü

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

Çizelge 7.17. ΔG° Büyüklüğünün önemi (298 K).

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

Bir tepkimede ;

Tepkenler \longrightarrow Ürünler

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

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

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

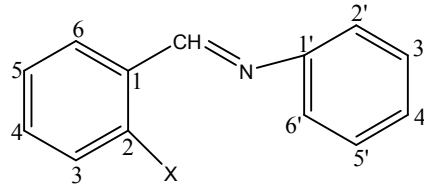
$$\Delta S^\circ = S_{\text{ürünler}} - S_{\text{tepkenler}}$$

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

Bu şekilde ΔH ve ΔS değerlerinden yararlanılarak ΔG değerleri hesaplandı.

Yapılan hesaplamalar sonucunda ΔH ve ΔS pozitif işaretli, ΔG ise negatif işaretli olarak hesaplandı. Bu durum çizelge 7.16'ya göre tepkimelerin yüksek sıcaklıklarda istemli olacağını göstermektedir. Çizelge 7.17'den yararlanıldığında, kJ/mol biriminde hesaplanılan ΔG değerlerinin düşük olduğu bu yüzden K_d (termodinamiksel denge sabiti) değerinin hesaplanması gerektiği anlaşıldı. Daha sonra $\Delta G = -RT \ln K_d$ bağıntısını kullanarak K_d değerini hesapladık. Hesapladığımız ΔG ve K_d değerlerine göre süstitüe feniliminometilfenollerin elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonu 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 çevrildi (1 Cal= 4,184 Joule).

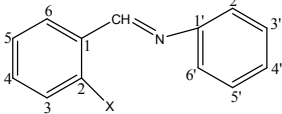


A Halkası

B Halkası

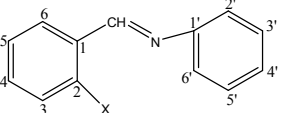


Çizelge 7.18. İyot Sübtitüe 2-((fenilimino)metil)fenol'ün termodinamik hesaplamaları

						
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 7.19. 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 yerdeğiştirmenin A halkasında 4 karbonunda B halkasında ise 3' ve 4' karbonlarında olacağı görülmektedir. Sonuçlar X= -OH olduğu zamankilerle paraleldir. A halkasında da yerdeğiştirmenin olabileceği sonucunu -Cl'un A halkasını daha az aktive ederek ve dolayısıyla rezonans karalılığının B halkasında azalması olarak ifade edebiliriz. Bu durumu B halkasında -Cl'un yönlendiriciliğinin azalması olarak ifade edebiliriz.

Çizelge 7.20. İyot Sübstitüe 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, yönlendirmelerin A halkasında 4 numaralı karbondan B halkasında ise 2', 3' ve 4' numaralı karbonlarda olabileceği düşünölmektedir. Sonuçlar X= -Cl ile paraleldir.

Çizelge 7.21. İyot Süstitüe 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 yönlennelerin azometin grubunun etkisinde olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 7.22. 2-((2'-metoksifenilimino)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'-OCH ₃	9722,0188	122,511				
I(3)	10600,9954	132,9416	3,677638094	0,04364163	-9,327567765	43,1453
I(4)	10637,0358	133,2523	3,828431128	0,04494159	-9,564165434	47,4684
I(5)	10638,5917	133,4933	3,834941014	0,04594994	-9,85814206	53,4482
I(6)	10779,3826	135,4431	4,424010139	0,05410790	-11,70014597	112,408
I(6')	10618,7172	132,4668	3,751786106	0,04165506	-8,66142392	32,9740
I(5')	10650,2821	133,2786	3,883853647	0,04505163	-9,541534596	47,0368
I(4')	10665,1559	133,3312	3,946085626	0,04527171	-9,54488598	47,1005
I(3')	10626,3832	132,4555	3,78386065	0,04160778	-8,615260174	32,3654

Hesaplama sonuçlarına göre, yönlennmelerin A halkasında 5 ve 6 numaralı karbonlarda olacağı görülmektedir.

Çizelge 7.23. 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) 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=3'-OCH ₃	9298,6175	118,9573				
I(3)	10123,6565	127,2777	3,451963176	0,0348125	-6,9221777	16,3424833
I(4)	10243,4984	129,8494	3,953381686	0,0455725	-9,6272371	48,6923076
I(5)	10113,1153	127,1561	3,407858795	0,0343037	-6,8146674	15,6485337
I(6)	10195,6837	128,0972	3,753324981	0,0382413	-7,6425948	21,8571038
I(6')	10124,0451	127,5723	3,453589078	0,0360451	-7,2878686	18,9415829
I(5')	10236,0188	129,6947	3,922087039	0,0449252	-9,4656468	45,6180635
I(4')	9934,7134	125,988	2,661425246	0,0294164	-6,1046764	11,7496945
I(2')	10157,2583	127,6134	3,592553107	0,0362171	-7,2001493	18,2827221

X= -OH, R= 3'-OCH₃ durumunda ise elektrofilik aromatik iyot yer değiştirmesinin A halkasında 4 numaralı karbona olacağı görülmektedir.

Çizelge 7.24. 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) 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=4'-OCH ₃	9158,4882	116,5168				
I(3)	10155,7393	128,277	4,172498602	0,0492046	-10,49049508	68,987760
I(4)	10125,2698	127,4072	4,045014214	0,0455654	-9,533484998	46,884306
I(5)	10114,6572	127,5549	4,000611096	0,0461834	-9,762045203	51,414958
I(6)	10141,6283	127,7071	4,113458178	0,0468202	-9,838965951	53,036168
I(6')	10012,5778	125,1618	3,573510886	0,0361706	-7,205351754	18,321150
I(5')	10006,5232	127,911	3,54817844	0,0476733	-10,65847473	73,827046
I(3')	10123,8184	127,1352	4,038941557	0,0444273	-9,200419352	40,987158
I(2')	10204,9274	128,5085	4,378301613	0,0501732	-10,57333368	71,333245

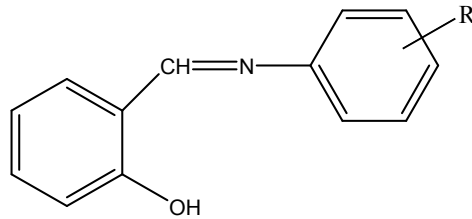
X= -OH, R= 4'-OCH₃ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 numaralı karbona, B halkasında ise 2' ve 5' numaralı karbonlarda olacağı görülmektedir.

Teorik hesaplama sonuçlarına göre, elektrofilik aromatik iyot yerdeşiştirmesinde, yönlendirmede azometin grubunun (-CH=N-), -OCH₃'ün ve -OH'ın etkili olduğunu söyleyebiliriz.

7.2. Fenolik Schiff Bazlarının (2, 3, 4, 5) DMSO- H⁺ Katalizörlüğünde I₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsü Ve Kimyasal Analiz, Kütle, IR, 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 süstitüe olacağı, bu amaçla sentez yöntemimizi yeni ürünlere uygulayarak genişletmek hem de stereoseçicilik ve iyodun Schiff bazlarımızda A halkasına mı yoksa B halkasına mı süstitüe olacağını araştırmak istedik.

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



(2) R= H

(3) R= 2'-OCH₃

(4) R= 3'-OCH₃

(5) R= 4'-OCH₃

Sentezlediğimiz ve yapılarını tam olarak aydınlattığımız Schiff bazlarından 2-((fenilimino)metil)fenol (2) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat süreyle refluks 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 % 10'luk Na₂S₂O₃

çözültisi ile yıkandıktan sonra İTK (SiO₂ / Hekzan-Toluen; 3 / 7) kontrolünde tek bir ürünün varlığı gözlemlendi (R_f= 0,83).

İTK (SiO₂ / Hekzan-Toluen; 3 / 7) ile saflaştırılması sonunda R_f= 0,83 olan ürün (e.n: 102-103 °C) % 70 verimle etanolden sarı renkli kristallendirildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 6.17) 324'de moleküler iyon piki verdi. Bu da maddenin C₁₃H₁₀NOI kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı doğruladı.

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

Gözlenen : %C 48.06, %H 2.94, %N 4.32 değerleri uyum içindedir.

Maddenin IR spektrumunda (KBr) 3436 cm⁻¹'de -OH grubuna; 1618 cm⁻¹'de imin -CH=N- yapısına; 1580, 1567, 1471 ve 1416 cm⁻¹'de aromatik yapıya ait absorpsiyon pikleri gözlemlendi (Şekil 6.18).

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 269.0, 246.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 6.19). 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 destekledi (Şekil 6.20).

Tüm maddelerin ¹H-NMR teorik hesaplamaları Chem Office 2004 programı ile yapıldı. Hesaplanan değerler Çizelge 7.27'de parantez içerisinde gösterildi.

¹H-NMR spektrumundaki (CDCl₃) (Şekil 6.20) 13.03 ppm'deki 1-protonluk singletin fenolik -OH protonuna, 8.58 ppm'deki 1-protonluk singletin azometin protonuna ait olduğu düşünüldü. Aromatik bölgenin genişletilmiş ¹H-NMR spektrumundan (Şekil 6.20a) yapının aydınlatılması daha da sağlıklı oldu. 7.73

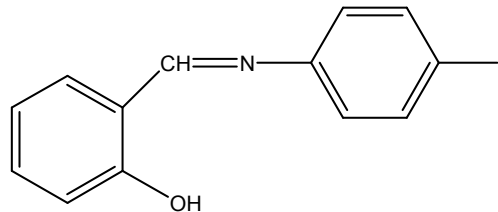
ppm'deki 2-protonluk dubletin ($J_{3',2'}=J_{5',6'}= 8$ Hz) 3'-H ve 5'-H protonlarına, 7.39 ppm'deki 2- protonluk dubletin ($J_{3,4}=J_{6,5}= 7$ Hz) 3-H ve 6-H protonlarına, 7.04 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{3,4}=J_{4,5}= 7$ Hz) 4-H protonuna, 7.03ppm'deki 2-protonluk dubletin ($J_{2',3'}=J_{6',5'}= 8$ Hz) 2'-H ve 6'-H protonlarına, 6.96 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{4,5}=J_{5,6}= 7$ Hz) 5-H protonuna ait olduğu düşünüldü.

Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 6.21) iyodun B halkasındaki 4'-C karbona süstitüe olduğu 91.64 ppm'deki sinyalden anlaşıldı. Bu da yapıyı tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu.

Tüm maddelerin ^{13}C -NMR teorik hesaplamaları Chem Office 2004 programı ile yapıldı. Hesaplanan değerler Çizelge 7.28'de parantez içerisinde gösterildi.

^{13}C -NMR spektrumunda 11 tane sinyalin gözlendiği bu sinyallerden 4 tanesinin C sinyali 7 tanesinin de CH sinyalleri olduğu anlaşıldı. 163.04 ppm'de gözlenen sinyalin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünüldü. 161.15, 148.11, 119.05, 91.64 ppm'deki 4 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 1'-C, 1-C ve 4'-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü. 138.49, 133.55, 132.51, 123.21, 119.27, 117.35 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 3'-C ve 5'-C, 4-C, 6-C, 2'-C ve 6'-C, 5-C, 3-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü.

Elde edilen verilerden maddemizin yapısının 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol (6) olduğu anlaşıldı.



Ayrıca, yapılan teorik iyotsuz ve iyotlu atomik yük hesaplamaları ile termodinamik hesaplamalardan elde edilen veriler yapının 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol (6) olduğunu desteklemedi.

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

2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol (3) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat refluks 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 süzülerek % 10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra İTK(SiO₂ / Toluen) kontrolünde bir ürünün varlığı gözlemlendi (Rf= 0.81).

İTK(SiO₂ / Toluen) ile saflaştırılması sonunda Rf= 0,81 olan ürün (e.n: 133-134 °C) % 34 verimle metanolden kırmızı renkli kristallendirildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 6.22) 479'da moleküler iyon piki verdi. Bu da maddenin C₁₄H₁₁NO₂I₂ kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı doğruladı.

Hesaplanan: %C 35.07, %H 2.03, %N 2.92

Gözlenen : %C 35.25, %H 1.92, %N 2.91 değerleri uyum içindedir.

Maddenin IR spektrumunda (KBr) 3436 cm⁻¹'de -OH grubuna; 1610 cm⁻¹'de imin -CH=N- yapısına; 1572, 1476, 1463 ve 1432 cm⁻¹'de aromatik yapıya ait absorpsiyon pikleri gözlemlendi (Şekil 6.23).

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 226.0, 268.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 6.24). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 226.0, 268.0 nm'de ; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 229.0, 268.0, 340.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

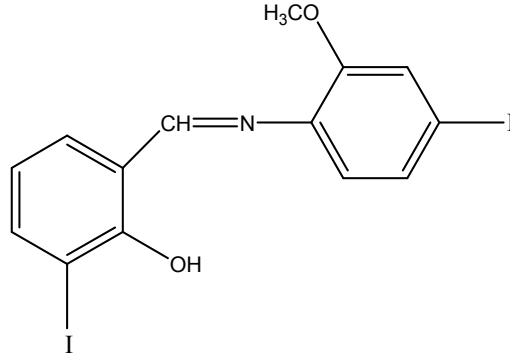
Maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu da yapıyı destekledi (Şekil 6.25).

$^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (CDCl_3) (Şekil 6.25) 14.82 ppm'deki 1-protonluk singletin fenolik $-\text{OH}$ protonuna, 8.60 ppm'deki 1- protonluk singletin azometin ($-\text{CH}=\text{N}$) protonuna, 3.91 ppm'deki 3-protonluk singletin de $-\text{OCH}_3$ (metoksi) protonlarına ait olduğu düşünüldü. Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 6.25a) yapının aydınlatılması daha da sağlıklı oldu. 7.88-7.86 ppm'deki 1- protonluk dubletin ($J_{4,5}= 9$ Hz) 4-H protonuna, 7.40-7.38 ppm'deki 1- protonluk dubletin ($J_{6,5}= 9$ Hz) 6-H protonuna, 7.37-7.35 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{5,6'} = 8$ Hz) 5'-H protonuna, 7.31 ppm'deki 1-protonluk singletin 3'-H protonuna, 6.98-6.96 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{6,5'}= 8$ Hz) 6'-H protonuna, 6.76-6.74-6.72 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{4,5}=J_{5,6'}= 7$ Hz) 5-H protonuna ait olduğu düşünüldü.

Maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6.26) iyodun A halkasında 3-C karbonuna ve B halkasında ise 4'-C karbonuna süstitüe olduğu sırasıyla 86.38 ve 92.43 ppm'deki sinyallerden anlaşıldı. Bu da ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 14 tane sinyalin gözlemlendiği bunlardan 6 tanesinin C sinyali, 8 tanesinin de CH sinyalleri olduğu gözlemlendi. 160.93 ppm'de gözlenen sinyalin azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) karbonuna ait olduğu düşünüldü. 160.98, 153.44, 135.44, 119.14, 92.43, 86.38 ppm'deki 6 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 2'-C, 1'-C, 1-C, 4'-C ve 3-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü. 142.44, 132.44, 130.14, 121.18, 121.15, 120.40 ve 56.16 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 4-C, 5'-C, 6-C, 6'-C, 5-C, 3'-C ve $-\text{OCH}_3$ karbonlarına ait olduğu düşünüldü.

Elde edilen verilerden maddemizin yapısının 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol (7) olduğu anlaşıldı.



7

Ayrıca, yapılan teorik iyotsuz ve iyotlu atomik yük hesaplamaları ile termodinamik hesaplamalardan elde edilen veriler yapının 2-iyodo-6-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)fenol (7) olduğunu desteklemedi.

2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (3) iyotlama reaksiyonundan tek bir ürün vermesi üzerine Schiff bazımızın B halkasındaki 3' konumunda bulunan metoksi sübstitüentinin iyot sübstitüsyonuna etkisini araştırmak istedik. Bunun için de 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (4) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirdik.

2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol (4) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat refluks 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 süzülerek % 10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolünde tek bir ürünün varlığı gözlemlendi (R_f= 0.76).

İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırılması sonunda R_f= 0,76 olan ürün (e.n: 164-165 °C) % 25.4 verimle metanolden açık sarı renkli kristallendirildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 6.27) 479'da moleküler iyon piki verdi. Bu da maddenin $C_{14}H_{11}NO_2I_2$ kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı doğruladı.

Hesaplanan: %C 35.07, %H 2.03, %N 2.92

Gözlenen : %C 35.49, %H 1.90, %N 2.92 değerleri uyum içindedir.

Maddenin IR spektrumunda (KBr) 3430 cm^{-1} 'de -OH grubuna; 1614 cm^{-1} 'de imin -CH=N- yapısına; 1577, 1558, 1544, 1488, 1463, 1452 ve 1437 cm^{-1} 'de aromatik yapıya ait absorpsiyon pikleri gözlemlendi (Şekil 6.28).

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 227.0, 268.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 6.29). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 227.0, 268.0 nm'de, bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 231.0, 268.0, 339.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

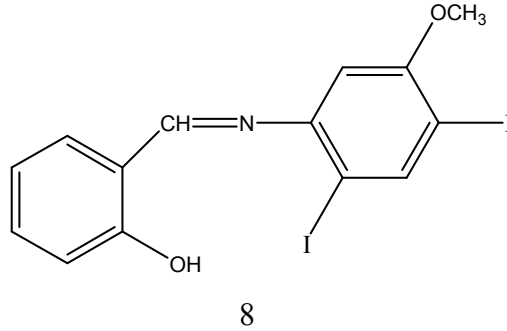
Maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu da yapıyı destekledi (Şekil 6.30).

$^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (CDCl_3) (Şekil 6.30) 12.73 ppm'deki 1-protonluk singletin fenolik -OH protonuna, 8.57 ppm'deki 1-protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna, 3.96 ppm'deki 3-protonluk singletinde -OCH₃ (metoksi) protonlarına ait olduğu düşünüldü. Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 6.30a) yapının aydınlatılması daha da sağlıklı oldu. 8.27 ppm'deki 1-protonluk singletin 5'-H protonuna, 7.48-7.46 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{6,5} = 7\text{ Hz}$) 6-H protonuna, 7.46 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{3,4} = J_{4,5} = 7\text{ Hz}$) 4-H protonuna, 7.10-7.08 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{3,4} = 8\text{ Hz}$) 3-H protonuna, 7.0 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{4,5} = J_{5,6} = 7\text{ Hz}$) 5-H protonuna ve 6.66 ppm'deki 1-protonluk singletin 2'-H protonuna ait olduğu düşünüldü.

Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 6.31) iyodun B halkasındaki 4'-C ve 6'-C karbonlarına süstitüe olduğu, sırasıyla 85.863 ve 84.350 ppm'deki sinyallerden anlaşıldı. Bu da ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu.

^{13}C -NMR spektrumunda 14 tane sinyalin gözlendiği bunlardan 6 tanesinin C sinyali, 8 tanesinin de CH sinyalleri olduğu gözlendi. 163.296 ppm'de gözlenen sinyalin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünöldü. 161.145, 159.532, 150.847, 118.653, 85.863, 84.350 ppm'deki 6 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 3'-C, 1'-C, 1-C, 4'-C ve 6'-C karbonlarına ait olduğu düşünöldü. 147.586, 134.101, 132.791, 119.399, 117.544, 101.205, 56.680 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 5'-C, 4-C, 6-C, 5-C, 3-C, 2'-C ve -OCH₃ karbonlarına ait olduğu düşünöldü.

Elde edilen verilerden maddemizin yapısının 2-((4',6'-diyyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol (8) olduğu anlaşıldı.



Ayrıca, yapılan teorik iyotsuz ve iyotlu atomik yük hesaplamaları ile termodinamik hesaplamalardan elde edilen veriler yapının 2-((4',6'-diyyodo-3'-metoksifenilimino)metil)fenol (8) olduğunu desteklemedi.

İyotlama reaksiyonlarımızda 2-((2'-metoksifenilimino)metil)fenol'den (3) 1 tane ve 2-((3'-metoksifenilimino)metil)fenol'den de (4) bir ürün elde edilmesi üzerine B halkasındaki 4' konumundaki metoksi (-OCH₃) süstitüentinin iyot süstitüsyonuna etkisini araştırmak istedik. Bunun için de 2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol'ün (5) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirdik.

2-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol (5) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat refluks 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 süzülerek % 10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolünde tek bir ürünün varlığı gözlemlendi (Rf= 0,60).

İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırılması sonunda Rf= 0,60 olan ürün (e.n: 86-87 °C) % 28.2 verimle metanolden turuncu renkli kristaller olarak elde edildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 6.32) 353'de moleküler iyon piki verdi. Bu da maddenin C₁₄H₁₂NO₂I kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı doğruladı.

Hesaplanan: %C 47.64, %H 3.39, %N 3.97

Gözlenen : %C 48.10, %H 2.98, %N 4.10 değerleri uyum içindedir.

Maddenin IR spektrumunda (KBr) 3436 cm⁻¹'de -OH grubuna; 1614 cm⁻¹'de imin -CH=N- yapısına; 1578, 1506, 1462, 1453 ve 1427 cm⁻¹'de aromatik yapıya ait absorpsiyon pikleri gözlemlendi (Şekil 6.33).

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 268.0, 226.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 6.34). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 268.0, 227.0 nm'de; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 268.0, 228.0 ve 337 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

Maddenin ¹H-NMR spektrumu da yapıyı destekledi (Şekil 6.35).

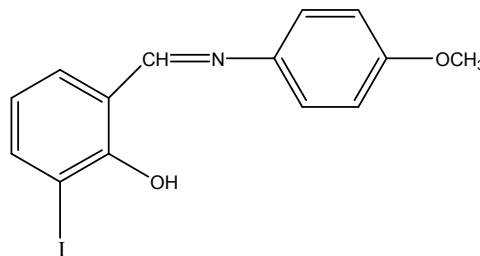
¹H-NMR spektrumundaki (CDCl₃) (Şekil 6.35) 14.89 ppm'deki 1-protonluk singletin fenolik -OH protonuna, 8.49 ppm'deki 1-protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna, 3.85 ppm'deki 3-protonluk singletinde -OCH₃ (metoksi)

protonlarına ait olduğu düşünöldü. Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 6.35a) yapının aydınlatılması daha da sağlıklı oldu. 7.83-7.81 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{4,5}= 8 \text{ Hz}$) 4-H protonuna, 7.38-7.36 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{5,6}= 7 \text{ Hz}$) 6-H protonuna, 7.30-7.28 ppm'deki 2-protonluk dubletin ($J_{2,3}=J_{6,5}= 9 \text{ Hz}$) 2'-H ve 6'-H protonlarına, 6.97-6.95 ppm'deki 2-protonluk dubletin ($J_{3,2}=J_{5,6}= 9 \text{ Hz}$) 3'-H ve 5'-H protonlarına ve 6.74-6.72-6.70 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{4,5}=J_{5,6}= 8 \text{ Hz}$) 5-H protonuna ait olduğu düşünöldü.

Maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6.36) iyodun A halkasındaki 3-C karbonuna süstitüe olduğu, 86.43 ppm'deki sinyalden anlaşıldı. Bu da ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 12 tane sinyal gözlendiği bunlardan 5 tanesinin C sinyali, 7 tanesinin de CH sinyalleri olduğu gözlenmiştir. 159.70 ppm'de gözlenen sinyalin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünöldü. 161.3, 160.2, 140.7, 119.9, 86.43 ppm'deki 5 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 4'-C, 1'-C, 1-C ve 3-C karbonlarına ait olduğu düşünöldü. 142.6, 132.9, 123.1, 121.2, 115.5, 55.9 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 4-C, 6-C, 2'-C ve 6'-C, 5-C, 3'-C ve 5'-C, -OCH₃ karbonlarına ait olduğu düşünöldü.

Elde edilen verilerden maddemizin yapısının **2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol (9)** olduğu anlaşıldı.



Ayrıca, yapılan teorik iyotsuz ve iyotlu atomik yük hesaplamaları yapının 2-iyodo-6-((4'-metoksifenilimino)metil)fenol (9) olduğunu desteklerken, termodinamik hesaplamalardan elde edilen verilerin ise yapıyı desteklemediği görüldü.

7.3. Fenolik Schiff Bazlarının (2, 3, 4, 5) Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde I₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsü Ve Kimyasal Analiz, Kütle, IR, UV, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumlarının Tartışması

Çalışmamızın amaç kısmında belirtildiği gibi, 2'-, 3'-, 4'-OCH₃ süstitüe fenolik Schiff bazlarının doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin verimleri, DMSO-H⁺ katalizörlüğünde elde edilen ürünlerin verimleri ile karşılaştırılmak istendi.

Bu amaçla, Fenolik Schiff bazları susuz toluen içerisinde doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde iyot ile 24 saat refluks edildi. Reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri, DMSO-H⁺ katalizörlüğünde elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri ile uyum içinde olduğu fakat % verimlerinin düşük olduğu gözlemlendi (Çizelge 7.25).

Çizelge 7.25. Fenolik Schiff bazlarının elektrofilik aromatik iyotlama yöntemlerinde verim karşılaştırması

ÜRÜN	DMSO-H⁺/I₂ % verim	Klinoptilolit % verim
6	70	50
7	34	25
8	25.4	13
9	28.2	10

7.4. Benzen Ve Türevlerinin (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16) DMSO-H⁺ Katalizörlüğünde I₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyonu Ve Kütle, IR, UV, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumlarının Tartışması

Çalışmamızın amaç kısmında da belirtildiği gibi, benzen ve türevlerinin DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarını gerçekleştirmek; sentez yöntemimizi genişletmek, ve stereoseçiciliği araştırmak istedik.

Bu nedenle, benzen (10) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 8 saat refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

Benzen'in (10) iyotlama reaksiyonunun gerçekleşmemesi üzerine, nitrobenzen'in (11) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirmek istedik.

Nitrobenzen (11) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 8 saat refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

Benzen (10) ve nitrobenzen'in (11) iyotlama reaksiyonlarında iyotlu ürün elde edilememesi üzerine, fenol'ün (12) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirdik.

Fenol (12) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK(SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak fenolün 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 / Toluen) kontrolünde tek ürünün varlığı gözlemlendi (R_f= 0.86).

İTK(SiO₂ / Toluen) ile saflaştırılması sonunda R_f= 0.86 olan ürün (e.n: 150-152 °C) % 56 verimle asetondan beyaz renkli kristaller olarak elde edildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 6.37) 472'de moleküler iyon piki verdi. Bu da $C_6H_3OI_3$ kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin IR spektrumunda (KBr) 3439 cm^{-1} 'de -OH grubuna, 1432 ve 1297 cm^{-1} 'de aromatik yapıya ait absorpsiyon pikleri gözlemlendi (Şekil 6.38).

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 268.0, 226.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 6.39). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 268.0, 226.0 nm'de; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 268.0, 230.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

Maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 6.40) aromatik protonlar incelendi.

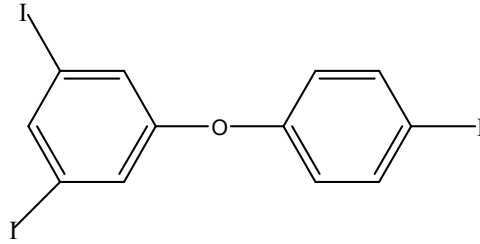
Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 6.40a) 7.84 ppm'deki 1-protonluk singletin 2-H protonuna, 7.82 ppm'deki 2-protonluk singletin 4-H ve 6-H protonlarına, 7.58-7.56 ppm'deki 2-protonluk dubletin ($J_{3',2'}=J_{5',6'}=8\text{ Hz}$) 3'-H ve 5'-H protonlarına, 6.26 ppm'deki 2-protonluk tripletin ($J_{2',3'}=J_{6',5'}=8\text{ Hz}$) 2'-H ve 6'-H protonlarına ait olduğu düşünüldü.

Maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6.41) iyodun 1-C, 3-C ve 4'-C karbonlarına süstitüe olduğu, 90.39 ve 88.02 ppm'deki sinyallerden anlaşıldı.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 8 tane sinyalin gözlemlendiği bunlardan 4 tanesinin C sinyali, 4 tanesinin de CH sinyalleri olduğu gözlemlendi. 159.85, 144.16, 90.39, 88.02 ppm'deki 4 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 5-C, 1'-C, 1-C ve 3-C, 4'-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü. 160.60, 151.04, 128.88 ve 91.78 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 2-C, 3'-C ve 5'-C, 4-C ve 6-C, 2'-C ve 6'-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü.

Elde edilen verilerden maddemizin yapısının 1,3-diiyodo-5-(4'-iyodofenoksi)benzen (17) olduğu düşünüldü. Fakat bu madde hakkında kesin bir sonuca

varamadık, belirtilen yapı spektrum verilerine uyan ve bu nedenle önerilen yapıdır. Ayrıca maddenin IR pektrumunda –OH sinyali gözlenmiştir, fakat önerdiğimiz yapıda –OH grubu bulunmamaktadır.



17

Benzen (10) ve nitrobenzen (11)'in iyotlama reaksiyonlarında iyotlu ürün elde edilememesi ve fenol (12)'den de 1 ürün elde edilmesi üzerine, anilinin (13) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirdik.

Anilin (13) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 48 saat refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK(SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak anilinin 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 / Toluen) kontrolünde iki farklı ürünün varlığı gözlemlendi (Rf= 0.23, Rf= 0.50).

İTK(SiO₂ / Toluen) ile saflaştırılması sonunda Rf= 0.23 olan ürün (e.n: 66-67 °C) % 19.2 verimle asetondan kahverengi kristaller olarak elde edildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 6.42) 219'da moleküler iyon piki verdi. Bu da maddenin C₆H₆NI kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin IR spektrumunda (KBr) 3393 cm⁻¹'de –NH₂ grubuna; 1581, 1563, 1499, 1474 ve 1438 cm⁻¹'de aromatik yapıya ait absorpsiyon pikleri gözlemlendi (Şekil 6.43).

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 214.0, 233.0, 258.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 6.44). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 238.0, 280.0 nm'de; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 219.0, 258.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

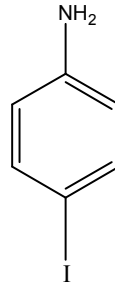
Maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu da yapıyı destekledi (Şekil 6.45).

Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (CDCl_3) (Şekil 6.45a) yapının aydınlatılması daha da sağlıklı oldu. 7.44-7.42 ppm'deki 2-protonluk dubletin ($J_{3,2}=J_{5,6}= 9 \text{ Hz}$) 3-H ve 5-H protonlarına, 6.50-6.48 ppm'deki 2-protonluk dubletin ($J_{2,3}=J_{6,5}= 9 \text{ Hz}$) 2-H ve 6-H protonlarına ait olduğu düşünüldü.

Maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6.46) iyodun 4-C karbonuna süstitüe olduğu, 79.40 ppm'deki sinyalden anlaşıldı. Bu da ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 4 tane sinyalin gözlemlendiği bunlardan 2 tanesinin C sinyali, 2 tanesinin de CH sinyalleri olduğu gözlemlendi. 146.08, 79.40 ppm'deki 2 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 1-C, 4-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü. 137.92, 117.32 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 3-C ve 5-C, 2-C ve 6-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü.

Elde edilen verilerden maddemizin yapısının 4-iyodoanilin (18) olduğu anlaşıldı.



R_f= 0.50 olan ürün (e.n: 52-53 °C) % 12 verimle asetondan açık kahverengi kristaller olarak elde edildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 6.47) 219'da moleküler iyon piki verdi. Bu da maddenin C₆H₆NI kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin IR spektrumunda (KBr) 3405 cm⁻¹'de -NH₂ grubuna; 1582, 1483 ve 1417 cm⁻¹'de aromatik yapıya ait absorpsiyon pikleri gözlemlendi (Şekil 6.48).

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 220.0, 256.0, 295.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 6.49). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 222.0, 298.0 nm'de; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 223.0, 254.0, 297.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

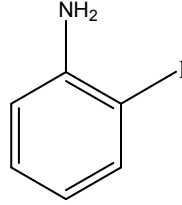
Maddenin ¹H-NMR spektrumu da yapıyı destekledi (Şekil 6.50).

Aromatik bölgenin genişletilmiş ¹H-NMR spektrumundan (CDCl₃) (Şekil 6.50a) yapının aydınlatılması daha da sağlıklı oldu. 7.67-7.65 ppm'deki 1-protonluk dubletin (J_{3,4}= 8 Hz) 3-H protonuna, 7.18-7.16-7.14 ppm'deki 1-protonluk tripletin (J_{4,5}=J_{5,6}= 8 Hz) 5-H protonuna, 6.78-6.76 ppm'deki 1-protonluk dubletin (J_{6,5}= 7 Hz) 6-H protonuna, 6.52-6.50-6.48 ppm'deki 1-protonluk tripletin (J_{3,4}=J_{4,5}= 8 Hz) 4-H protonuna ait olduğu düşünüldü.

Maddenin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 6.51) iyodun 2-C karbonuna süstitüe olduğu, 84.17 ppm'deki sinyalden anlaşıldı. Bu da ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu.

¹³C-NMR spektrumunda 6 tane sinyalin gözlemlendiği bunlardan 2 tanesinin C sinyali, 4 tanesinin de CH sinyalleri olduğu gözlemlendi. 146.74, 84.17 ppm'deki 2 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 1-C, 2-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü. 138.99, 129.34, 119.98, 114.73 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 3-C, 5-C, 4-C, 6-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü.

Elde edilen verilerden maddemizin yapısının 2-iyodoanilin (19) olduğu anlaşıldı.



19

İyotlama reaksiyonlarımızda, benzenin (10) ve nitrobenzenin (11) ürün vermemesi, fenolün (12) 1 ürün vermesi ve anilin (13) ise 2 farklı ürün vermesi üzerine, toluen'in (14) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirmek istedik.

Toluen (14) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 24 saat refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

İyotlama reaksiyonlarımızda, benzenin (10), nitrobenzenin (11) ve toluenin (14) ürün vermemesi, fenolün (12) 1 ürün vermesi ve anilin (13) ise 2 farklı ürün vermesi üzerine, 1-naftol'ün (15) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirdik.

1-naftol (15) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 6 saat refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak 1-naftol'ün 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 / Toluen) kontrolünde tek bir ürünün varlığı gözlemlendi (Rf= 0,32).

İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırılması sonunda Rf= 0.32 olan ürün (e.n: 184-185 °C) % 50.2 verimle metanolden açık sarı kristaller olarak elde edildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 6.52) 285'de moleküler iyon piki verdi. Bu da maddenin $C_{11}H_9OI$ kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin IR spektrumunda (KBr) 3436 cm^{-1} 'de -OH grubuna; 1670, 1645, 1587, 1554, 1482, 1457, 1427 cm^{-1} 'de aromatik yapıya ait absorpsiyon pikleri gözlemlendi (Şekil 6.53).

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 216.0, 258.0, 299.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 6.54). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 243.0, 274.0 nm'de; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 222.0, 266.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

Maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 6.55) aromatik protonlar incelendi. Ayrıca 2.39 ppm'de 3-protonluk singletin $-\text{CH}_3$ protonlarına ait olduğu düşünüldü.

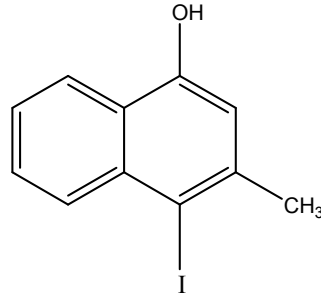
Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 6.55a) 8.09 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{5,6}=J_{6,7}=9\text{ Hz}$) 6-H protonuna, 8.09 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{6,7}=J_{7,8}=2\text{ Hz}$) 7-H protonuna, 7.76-7.75 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{5,6}=2\text{ Hz}$) 5-H protonuna, 7.74-7.73 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{7,8}=2\text{ Hz}$) 8-H protonuna, 6.57 ppm'deki 1-protonluk singletin 2-H protonuna ait olduğu düşünüldü.

Maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6.56) iyodun 4-C karbonuna süstitüe olduğu, 131.84 ppm'deki sinyalden anlaşıldı, normalde bu sinyalin 80 ile 100 arasında gelmesi gerekirdi.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 10 tane sinyalin gözlemlendiği bunlardan 5 tanesinin C sinyali, 5 tanesinin de CH sinyalleri olduğu gözlemlendi. 182.03, 181.44, 154.02, 132.23 ve 131.84 ppm'deki 5 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 1-C, 3-C, 4a-C, 8a-C ve 4-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü. 134.36, 133.28, 126.84, 126.58 ve 13.86

ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 5-C, 8-C, 6-C ve 7-C, 2-C ve -CH₃ karbonlarına ait olduğu düşünüldü.

Elde edilen verilerden maddemizin yapısının 4-iyodo-3-metil-1-naftol (20) olduğu düşünüldü. Fakat bu madde hakkında kesin bir sonuca varamadık, belirtilen yapı spektrum verilerine uyan ve bu nedenle önerilen yapıdır.



20

İyotlama reaksiyonlarımızda, benzenin (10), nitrobenzenin (11), toluenin (14) ürün vermemesi, fenolün (12) ve 1-naftolün (15) 1'er ürün vermesi ve anilinin (13) ise 2 farklı ürün vermesi üzerine, 2-naftol'ün (16) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirdik.

2- naftol (16) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat refluks edildi. Belirli aralıklarla İTK(SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak 2-naftol'ün 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 / Toluen) kontrolünde tek bir ürünün varlığı gözlemlendi (Rf= 0,66).

İTK(SiO₂ / Toluen) ile saflaştırılması sonunda Rf= 0,66 olan ürün (e.n: 91-92 °C) % 26 verimle asetondan kahverengi kristaller olarak elde edildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 6.57) 270'de moleküler iyon piki verdi. Bu da maddenin C₁₀H₇OI kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin IR spektrumunda (KBr) 3242 cm^{-1} 'de -OH grubuna; 1562, 1496, 1430 ve 1411 cm^{-1} 'de aromatik yapıya ait absorpsiyon pikleri gözlemlendi (Şekil 6.58).

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 222.0, 282.0, 337.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 6.59). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 225.0, 274.0, 336.0 nm'de; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 222.0, 257.0, 358.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

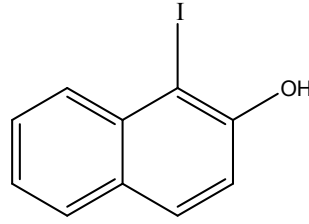
Maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu da yapıyı destekledi (Şekil 6.60).

Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (CDCl_3) (Şekil 6.60a) yapının aydınlatılması daha da sağlıklı oldu. 8.03-8.01 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{7,8} = 8$ Hz) 8-H protonuna, 7.74-7.72 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{3,4} = 9$ Hz) 4-H protonuna, 7.72-7.70 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{5,6} = 9$ Hz) 5-H protonuna, 7.58-7.56-7.54 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{6,7} = J_{7,8} = 8$ Hz) 7-H protonuna, 7.40-7.38-7.36 ppm'deki 1-protonluk tripletin ($J_{5,6} = J_{6,7} = 7$ Hz) 6-H protonuna, 7.30-7.28 ppm'deki 1-protonluk dubletin ($J_{3,4} = 8$ Hz) 3-H protonuna ait olduğu düşünüldü.

Maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6.61) iyodun 1-C karbonuna süstitüe olduğu, 85.6 ppm'deki sinyalden anlaşıldı. Bu da ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 9 tane sinyalin gözlemlendiği bunlardan 4 tanesinin C sinyali, 5 tanesinin de CH sinyalleri olduğu gözlemlenmiştir. 154.3, 135.2, 129.5, 85.6 ppm'deki 4 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 8a-C, 4a-C, 1-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü. 130.5, 128.3, 128.16, 124.06, 117.0 ppm'deki CH sinyallerinin ise sırasıyla 5-C ve 7-C, 4-C, 8-C, 6-C, 3-C karbonlarına ait olduğu düşünüldü.

Elde edilen verilerden maddemizin yapısının 1-iyodo-2-naftol (21) olduğu anlaşıldı.



21

7.5. Benzen Ve Türevlerinin (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16) Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde I₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsüyonu Ve Kütle, IR, UV, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumlarının Tartışması

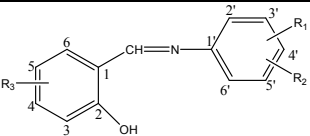
Çalışmamızın amaç kısmında da belirtildiği gibi, benzen ve türevlerinin doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde I₂ ile elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin verimleri, DMSO-H⁺ katalizörlüğünde elde edilen ürünlerin verimleri ile karşılaştırılmak istendi.

Bu amaçla, benzen ve türevleri susuz toluen içerisinde doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde iyot ile 24 saat refluks edildi. Reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri, DMSO-H⁺ katalizörlüğünde elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri ile uyum içinde olduğu fakat % verimlerinin düşük olduğu gözlemlendi (Çizelge 7.26).

Çizelge 7.26. Benzen ve türevlerinin elektrofilik aromatik iyotlama yöntemlerinde verim karşılaştırması

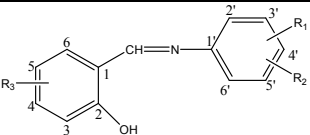
<i>ÜRÜN</i>	<i>DMSO-H⁺/I₂</i> <i>% verim</i>	<i>Klinoptilolit</i> <i>% verim</i>
17	56	30
18	19.2	16
19	12	8
20	50.2	-----
21	26	20

Çizelge 7.27. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9) ¹H-NMR Spektrum Verileri

				
<i>Hidrojen konumu</i>	<i>R₁= H, R₂=4'-I, R₃= H</i>	<i>R₁= 2'-OCH₃, R₂=4'-I, R₃= 3-I</i>	<i>R₁= 3'-OCH₃, R₂=4',6'-I, R₃= H</i>	<i>R₁= 4'-OCH₃, R₂= H, R₃= 3-I</i>
-OH	13.03 (1H, s) (5.0)	14.82 (1H, s) (5.0)	12.73 (1H, yayvan, s) (5.0)	14.89 (1H, s) (5.0)
-CH=N-	8.58 (1H, s) (8.39)	8.60 (1H, s) (8.39)	8.57 (1H, s) (8.39)	8.49 (1H, s) (8.39)
(3-H)	7.40-7.38 (2H, d, J _{3,4} =J _{6,5} =7 Hz) (6.76)	----- -	7.10-7.08 (1H, d, J _{3,4} =8 Hz) (6.76)	----- --
(4-H)	7.04 (1H, t, J _{3,4} =J _{4,5} =7 Hz) (7.12)	7.88-7.86 (1H, d, J _{4,5} =9 Hz) (7.5)	7.46 (1H, t, J _{3,4} =J _{4,5} =7 Hz) (7.12)	7.83-7.81 (1H, d, J _{4,5} =8 Hz) (7.50)
(5-H)	6.96 (1H, t, J _{4,5} =J _{5,6} =7 Hz) (6.85)	6.74 (1H, t, J _{4,5} =J _{5,6} =7 Hz) (6.62)	7.0 (1H, t, J _{4,5} =J _{5,6} =7 Hz) (6.85)	6.72 (1H, t, J _{4,5} =J _{5,6} =8 Hz) (6.62)
(6-H)	7.40-7.38 (2H, d, J _{3,4} =J _{6,5} =7 Hz) (7.45)	7.40-7.38 (1H, d, J _{6,5} =9 Hz) (7.44)	7.48-7.46 (1H, d, J _{6,5} =7 Hz) (7.45)	7.38-7.36 (1H, d, J _{5,6} =7 Hz) (7.44)
(2'-H)	7.04-7.02 (2H, d, J _{2,3} =J _{6,5} =8 Hz) (7.0)	----- -	6.66 (1H, s) (6.30)	7.30-7.28 (2H, d, J _{2,3} =J _{6,5} =9 Hz) (7.20)
(3'-H)	7.74-7.72 (2H, d, J _{3,2} =J _{5,6} =8 Hz) (7.6)	7.31 (1H, s) (7.20)	-----	6.97-6.95 (2H, d, J _{3,2} =J _{5,6} =9 Hz) (6.80)
(4'-H)	-----	----- -	-----	----- --
(5'-H)	7.74-7.72 (2H, d, J _{3,2} =J _{5,6} =8 Hz) (7.6)	7.37-7.35 (1H, d, J _{5,6} =8 Hz) (7.20)	8.27 (1H, s) (7.90)	6.97-6.95 (2H, d, J _{3,2} =J _{5,6} =9 Hz) (6.80)
(6'-H)	7.04-7.02 (2H, d, J _{2,3} =J _{6,5} =8 Hz) (7.0)	6.98-6.96 (1H, d, J _{6,5} =8 Hz) (6.90)	-----	7.30-7.28 (2H, d, J _{2,3} =J _{6,5} =9 Hz) (7.20)
(-OCH ₃)	-----	3.91 (3H, s) (3.73)	3.96 (3H, s) (3.73)	3.85 (3H, s) (3.73)

Parantez içindeki değerler teorik olarak hesaplanan değerlerdir.

Çizelge 7.28. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9) ¹³C-NMR Spektrum Verileri

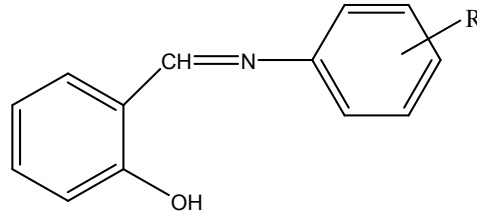
					
<i>Karbon Konumu</i>	<i>R₁= H, R₂=4'-I, R₃= H</i>	<i>R₁= 2'-OCH₃, R₂=4'-I, R₃= 3-I</i>	<i>R₁= 3'-OCH₃, R₂=4',6'-I, R₃= H</i>	<i>R₁= 4'-OCH₃, R₂= H, R₃= 3-I</i>	
-CH=N-	163.03 (160.1)	160.93 (160.1)	163.29 (160.1)	159.7 (160.1)	
1-C	119.05 (118.5)	119.14 (120.1)	118.6 (118.5)	119.9 (120.1)	
2-C	161.15 (161.1)	160.98 (160.3)	161.14 (161.1)	161.3 (160.3)	
3-C	117.35 (116.0)	86.38 (87.6)	117.5 (116.0)	86.43 (87.6)	
4-C	133.55 (132.5)	142.44 (141.3)	134.1 (132.5)	142.6 (141.3)	
5-C	119.27 (121.5)	121.15 (123.1)	119.4 (121.5)	121.2 (123.1)	
6-C	132.5 (130.6)	130.14 (129.5)	132.7 (130.6)	132.9 (129.5)	
1'-C	148.1 (152.1)	135.44 (138.5)	150.84 (162.0)	140.7 (145.0)	
2'-C	123.2 (123.9)	153.44 (154.2)	101.21 (111.5)	123.1 (123.3)	
3'-C	138.4 (138.9)	120.40 (120.2)	159.53 (159.7)	115.5 (115.6)	
4'-C	91.6 (92.9)	92.43 (93.9)	85.86 (86.0)	160.2 (159.2)	
5'-C	138.4 (138.9)	132.44 (131.2)	147.59 (146.3)	115.5 (115.6)	
6'-C	123.2 (123.9)	121.18 (124.9)	84.35 (76.8)	123.1 (123.3)	
-OCH ₃	-----	56.16 (55.40)	56.6 (55.0)	55.9 (55.9)	

Parantez içindeki değerler teorik olarak hesaplanan değerlerdir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Fenolik Schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarını gerçekleştirerek, elde edilen iyotlu ürünlerin (6, 7, 8, 9) yapılarını IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, Kütle Spektroskopisi ve Elementel Analiz ile tam olarak aydınlattık.

Fenolik Schiff bazlarında R= H, R= 2'-OCH₃ ve R= 3'-OCH₃ olduğunda, yapılan teorik yük hesaplamalarından ve termodinamik hesaplamalardan elde edilen veriler, deneysel olarak elde edilen ürünlerin yapıları ile uyum sağlamadı. Ancak Fenolik Schiff bazında R= 4'-OCH₃ olduğunda yapılan teorik yük hesaplamaları, deneysel olarak elde edilen ürünün yapısı ile uyum sağlarken, termodinamik veriler uyum sağlamadı.

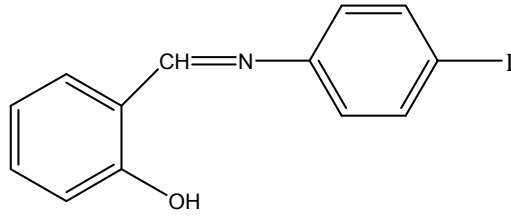


A Halkası

B Halkası

- (2) R= H
- (3) R= 2'-OCH₃
- (4) R= 3'-OCH₃
- (5) R= 4'-OCH₃

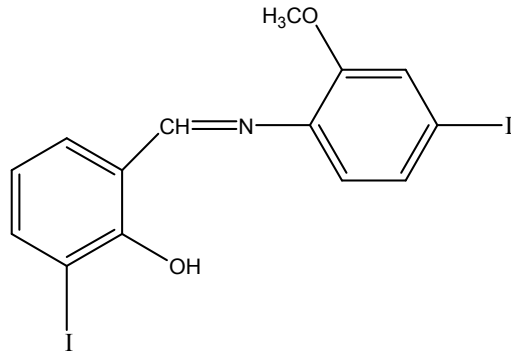
Metoksi (-OCH₃) süstitüenti içermeyen fenolik Schiff bazında, tek ürün (6) elde edildi ve iyodun B halkasındaki 4' konumuna süstitüe olduğunu anladık.



6

Yönlenmelerin ise Schiff bazındaki azometin (-CH=N-) grubunun etkisiyle gerçekleştiği sonucuna vardık.

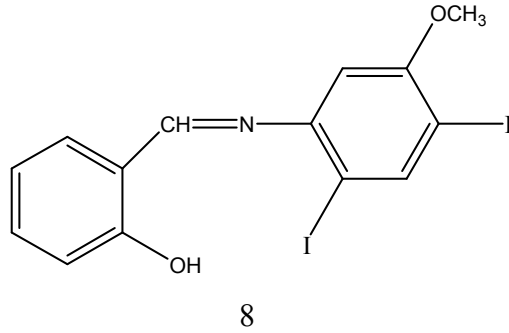
Fenolik Schiff bazında metoksi süstitüenti 2' konumunda olduğunda iyotlama reaksiyonunda tek ürün (7) elde edildi. İyodun A halkasında 3 numaralı karbona, B halkasında ise 4' numaralı karbona süstitüe olduğunu gözledik.



7

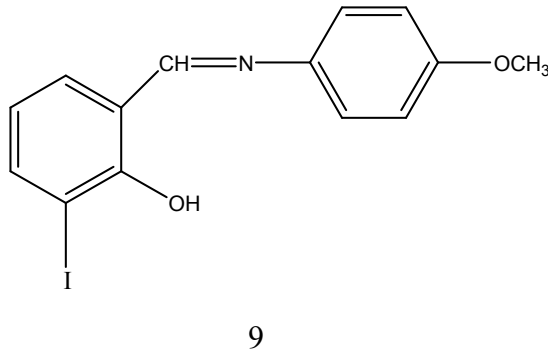
Bu sonuçlara göre, yönlenmelerin Schiff bazının A halkasında -OH'ın etkisiyle ve B halkasında ise azometin (-CH=N-) grubunun etkisiyle gerçekleştiği sonucuna vardık.

Fenolik Schiff bazındaki metoksi süstitüenti B halkasının 3' konumunda olduğunda, iyotlama reaksiyonu sonucunda tek ürün (8) elde edildi. İyodun fenolik Schiff bazındaki B halkasının 4' ve 6' karbonlarına süstitüe olduğunu anladık.



Yönlenmelerin ise Schiff bazındaki azometin (-CH=N-) grubunun ve B halkasındaki -OCH₃'ün etkisiyle gerçekleştiği sonucuna vardık.

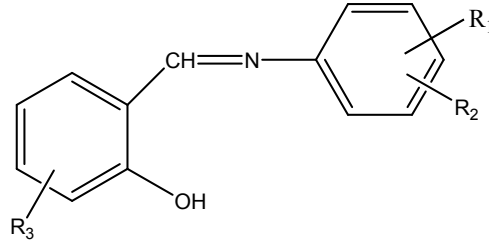
Fenolik Schiff bazındaki metoksi süstitüenti B halkasının 4' konumunda olduğunda ise, iyotlama reaksiyonu sonucunda yine tek ürün (9) elde edildi. İyodun fenolik Schiff bazındaki A halkasının 3 numaralı karbonuna süstitüe olduğunu gözledik.



Yönlenmelerin Schiff bazının B halkasındaki -OH'ın etkisiyle gerçekleştiği sonucuna vardık.

Kısaca şunu söyleyebiliriz: İyotlama reaksiyonlarımızda, Anilin Schiff bazı (2) ile 3'-OCH₃ süstitüe Schiff bazımızda (4) iyodun yalnızca B halkasına süstitüe olduğunu, 2'-OCH₃ süstitüe Schiff bazımızda (3) ise iyodun hem A halkasına hemde B halkasına süstitüe olduğunu ve 4'-OCH₃ süstitüe Schiff bazımızda ise (5) iyodun yalnızca A halkasına süstitüe olduğunu deneysel verilerden anladık.

Deneysel sonuçlarla, teorik veriler karşılaştırıldığında genel anlamda uyum içinde olmadığını gördük.



A Halkası

B Halkası

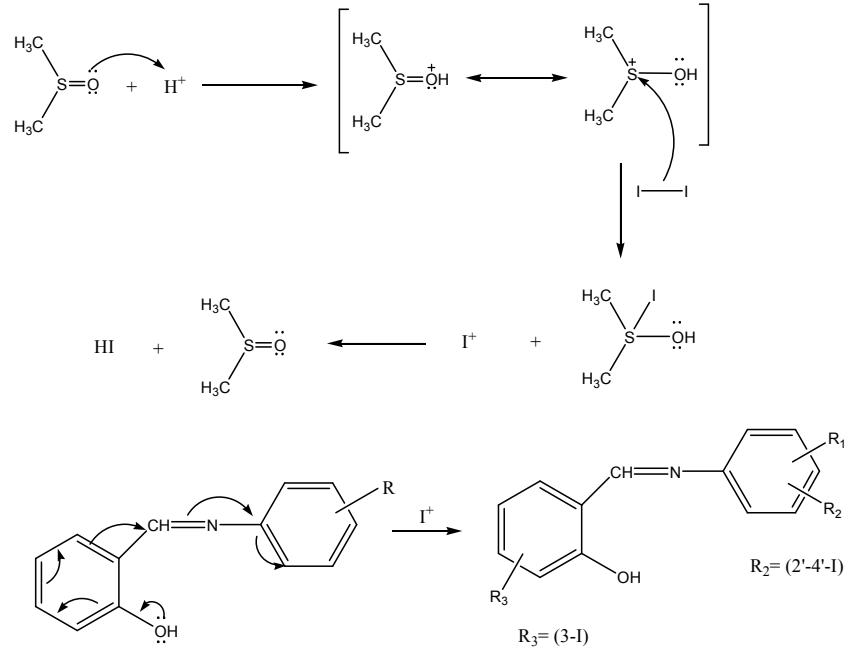
(6), $R_1 = \text{H}$, $R_2 = 4\text{'-I}$, $R_3 = \text{H}$

(8), $R_1 = 3\text{'-OCH}_3$, $R_2 = 4', 6\text{'-I}$, $R_3 = \text{H}$

(7), $R_1 = 2\text{'-OCH}_3$, $R_2 = 4\text{'-I}$, $R_3 = 3\text{'-I}$

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

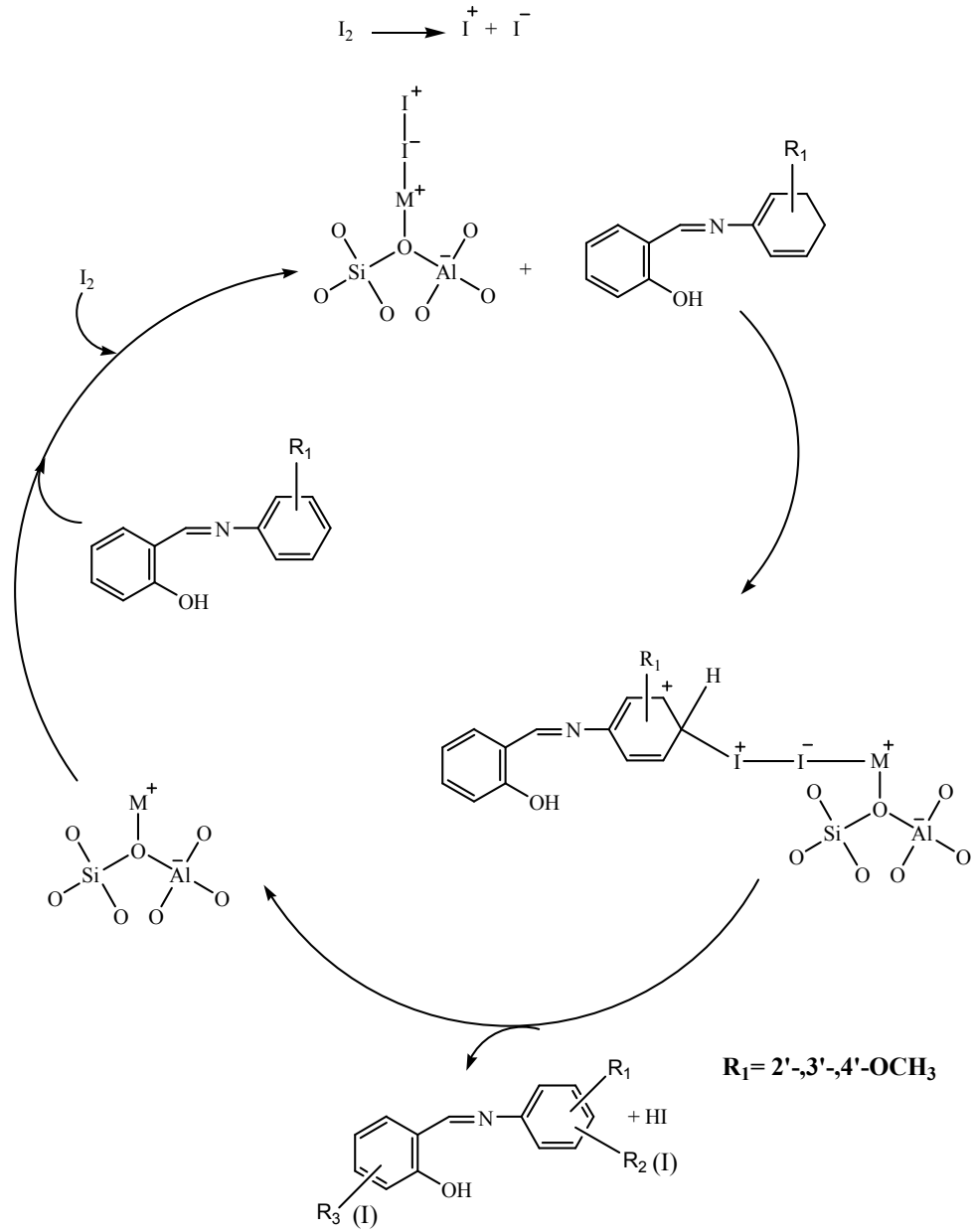
Reaksiyon yöntemimiz için Şekil 8.1.'deki mekanizmayı önerdik:



Şekil 8.1. Fenolik Schiff bazlarının DMSO-H^+ katalizörlüğünde I_2 ile elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu mekanizması

Fenolik Schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğündeki tüm reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünlerin spektroskopik verilerinin, DMSO-H⁺ katalizörlüğünde elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri ile uyum içinde olduğu fakat % verimlerinin düşük olduğu sonucuna vardık (Çizelge 7.25).

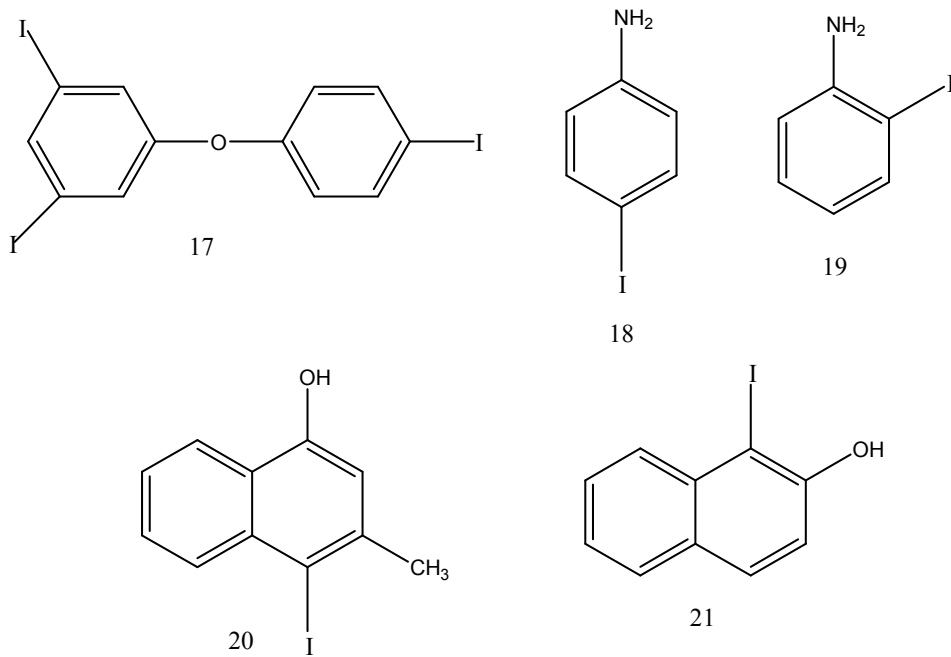
Zeolit katalizörlüğündeki iyotlama reaksiyonları için Şekil 8.2'deki mekanizmayı önerdik.



Şekil 8.2. Zeolit katalizörlüğünde elektrofilik aromatik iyot süstitüsünu mekanizması

Ayrıca, DMSO-H⁺ katalizörlüğünde benzen (10), nitrobenzen (11) ve toluen (14) reaksiyon vermedi. Gerekçe olarak ise, benzen ve nitrobenzende aktive edici grupların bulunmaması, toluende ise -CH₃ grubunun halkayı yeteri kadar aktive edememesi ve çözücü olması diyebiliriz.

Deneyisel koşullarımızda fenol (12) bir ürün, anilin (13) iki ürün, 1-naftol (15) bir ürün ve 2-naftol (16) ise bir ürün verdi.



Fenol (12) ve 1-naftol (15)'den elde edilen ürünlerin yapılarınının ileride X-Ray vasıtasıyla sağlıklı olarak aydınlatılması düşünülmektedir.

Doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğündeki reaksiyonlarda ise yine benzer sonuçlar elde ettik. Benzen (10), nitrobenzen (11), toluen (14) ve 1-naftol (15) reaksiyon vermedi. Fenol (12) bir ürün, anilin (13) iki ürün ve 2-naftol (16) ise bir ürün verdi fakat ürünlerin % verimlerinin DMSO-H⁺ katalizörlüğündekilerden düşük olduğunu gördük (Çizelge 7.26).

KAYNAKLAR DİZİNİ

Barrer R.M., Maki M.B., 1964, "Molecular Sieve Sorbents from Clinoptilolite",
Can. J. Chem., 42, 1481-1487.

Barrer R.M., Coughlan B., 1968, Molecular Sieves Derived from Clinoptilolite by
Progressive Removal of Framework Charge: Characterization by sorption of
CO₂ and Kr: Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., 141-148.

Barrer R.M., 1978, "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves",
Academic Press, 497 p.

Barrer R.M., 1982, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, 360 p.

Bogdal D., Lukasiewicz M., Pielichowski J., 2004, "Microwaves in Organic
Synthesis", Gren Chem., 6, 110-113.

Brazdil L.C., Fitch J.L., Cutler C.J., Haynik D.M., Ace E.R., 1998, "Kinetics of
Aromatic Iodination Reactions Using Iodine, Diiodine pentoxide and Sulfuric
acid in Acetic acid", J.Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 933-936.

Cainelli G., Cardillo G., 1984, "Chromium Oxidations in Organic Chemistry", J. Org.
Chem., 21, 1841p.

Chen N.Y., Garwood W.E. and Heck R.H., 1987, "Properties of Natural Zeolites",
Ind. Eng. Chem. Res. 26:706.

Cremers A., 1977, Ion Exchange in Zeolites, Molecular Sieves-II, ACS Symposium
Series 40, American Chemical Society, 179-193.

Csicsey S.M., 1971, "Zeolites", J. Org. Chem. 34:3338.

Dyer A., 1988, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", Wiley, 149 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Fanta P.E., 2002, "Regioselective Oxyiodination of Aromatics using KI / Oxone", Synth. Comm., 32(15), 2319-24.
- Fatiadi A.J., 1974, "New Application of Periodic Acid and Periodates in Organic and Bio-Organic Chemistry", Synthesis., 4, 229-272.
- Fatiadi A.J., Pizey J.S., 1981, "Synthetic Reagents", Halsted Pres, Wiley, New York., 4, 184-187.
- Fessenden Joan.S., Organic Chemistry, "Elektrofilik Aromatik Yerdeğiştirme", Çeviri Editörü : Uyar, Tahsin ; Güneş Kitabevi 1992, Ankara ; 509-510, 527-538.
- Gottardi G., Galli E., 1985, "Natural Zeolites, Mineral and Rock", Springer Verlag, 18, 409 p.
- Griffin J.R., Rodger W., Modern Organic Chemistry, "Electrofilic Aromatic Substitution" Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1 st edition, 1969, 133-137.
- Grim R.E., 1953, "Clay Mineralogy", McGraw-Hill Book Company Inc., 384 p.
- Hart H., Hart D.J., Craine L.E., Organik Chemistry, "Elektrofilik Aromatik Yerdeğiştirme, Aromatik Diazonyum Bileşikleri", Çeviri Editörü : Uyar, Tahsin; Palme yayıncılık 1998 , Ankara;124-137, 344-346.
- Hölderich W., Riekert L., 1986, "The Catalitic Properties of Natural Zeolites", Chem-Ing-Tech. 58:412.
- İzci E., 1995, "Doğal Zeolitlerin Deterjan Üretiminde İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 59.
- Karakoç N., 2002, Doktora Tezi, "Metoksi Sübtitüe Naftolik Schiff Bazlarının DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik İyot Sübtitüsüyonu".

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Krassowska B., Lulinski P., Skulski L., 1995, "Aromatic Iodination of Activated Arenes With Lead Tetraacetate as the Oxidant", *Synthesis.*, 15, 926-929.
- Lewit L.S., Iglesias R., 1982, "The Periodination Reaction: Fast One-Step Synthesis of C_6I_6 from C_6H_6 ", *J. Org. Chem.*, 47, 4470.
- Lindstroem P., Tierney J., Whathey B., Westman J., 2001, "Microwave assisted Organic Synthesis- a review", *Tetrahedron.*, 57, 9225-9283.
- Lulinski P., Skulski L., 1997, "The Direct Iodination of Arenes With Chromium (VI) Oxide as the Oxidant", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 1665-1669.
- Lulinski P., Skulski L., 2000, "Iodination of Both Deactivated and Activated Arenes With Sodium Periodate or Sodium iodate as the Oxidant", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 951-956.
- Lulinski P., Sosnowski M., Skulski L., 2005, "A Novel Aromatic Iodination Method, With Sodium Periodate Used as the only Iodinating Reagent", *Molecules.*, 10, 516-520.
- Makarova L.G., Becker E.I., Tsutsui M., 1970, "Organometallic Reactions", New York, 1, 119-348.
- Makarova L.G., Becker E.I., Tsutsui M., 1971, "Organometallic Reactions", New York, 2, 355-423.
- March J., "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, Aromatic Halogen Compounds", 2 nd edition, Mc Graw-Hill International Book Company, London , 1977, 1328p.
- Mattern D.L., 1983, "Periodination of Benzene With Periodate or Iodate", *J. Org. Chem.*, 48, 4772-4773.
- Meier W.M., 1968, "Zeolite Structure: Molecular Sieves", *Soc. Chem. Ind.*, 10:27.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

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, "Mechanism of Aromatic Halogenation", 3 rd edition, Allyn and Bacon, Boston, 1973, 349p.

Mudassar A. Sayyed, Shyam S. Mokle, and Yeshwant B.Vibhute., 2006, Synthesis of 6-iodo / bromo- 3-amino-2-methylquinazolin-4 (3H)-ones by direct halogenation and their Schiff base derivatives, Arkivoch(x1), 221-226.

Mumpton F.A., 1960, Clinoptilolite Redefined, Amer. Min., 45, 351-369.

Mumpton F.A., 1986, Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Short Course Notes 4, Mineralogy Society of America, 1-17.

Munson R.A., 1976, "Properties of Natural Zeolites", Bur. Mines TPR38, 11 pp.

Olson DH., Haag W.O., 1984, In: Whyte, Jr TE., Dalla Beta, R.A., Derouane, E.G., Baker, R.T.K. (eds), "Catalytic materials: relationship between structure and Reactivity", ACS Symp Ser., vol 248, American Chemical Society, Washington DC, 275 p.

Orhun Ö., Yörükoğulları E., 1994, "Çevre Kirliliğinin Kontrolünde Doğal Zeolitlerin Kullanılması", Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği 2, 361-370.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Özögüt D., 1998, Doktora Tezi , “Fenil Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsüonu”.
- Paolini L., Petricci E., Corelli F., Botta M., 2003, “Advances in the Synthesis of Iodoaromatic Compound”, *Synthesis.*, 6, 1039-1042.
- Patil B.R., Bhusare S.R., Pawar R.P., Vibhute Y.B., 2006, “Regioselective Iodination of Hydroxylated Aromatic Ketones”, *Arkivoç.*, 1, 104-108.
- Perreaux L., Loupy A., 2001, “A tentative realization of microwave effect in Organic Synthesis according to the reaction medium and mechanistic Consideration”, *Tetrahedron.*, 57, 9199-9223.
- Sathiyapriya R., Joel Karunakaran R., 2006, “Novel, Water-Based Procedure for the Mono Iodination of Aromatic Amines and Phenols”, *Synthetic Communications*, 36, 1915-1917.
- Sawich A., Zelentsov J.V., Spitsyn I., 1956, “Synthesis and Study of the Properties of Some Azomethine Compounds”, *Astron, Fiz, Khim*, 1, 233p.
- Skulski L., “Organic Iodine (I, III, V) Chemistry: 10 Years of Development at the Medical University of Warsaw, Poland (1990-2000)”, *Molecules* 2000., 5, 1331-1371.
- Smith Michael B., March J., “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.
- Sosnowski M., Skulski L., 2005, “A Comparision of Microwave-Accelerated and Conventionally Heated Iodination Reactions of Some Arenes and Heteroarenes, Using Ortho-Periodic Acid as the Oxidant”, *Molecules* 2005., 10, 401-406.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Sosnowski M., Skulski L., Wolowik K., 2004, "Microwave-Accelerated or Conventionally Heated Iodination Reactions of Some Aromatic Amines, Using Ortho-Periodic Acid as the Oxidant", *Molecules.*, 9, 617-621.
- Sosnowski M., Skulski L., 2002, "Microwave-Accelerated Iodination of Some Aromatic Amines, Using Urea-Hydrogen Peroxide Addition Compound (UHP) as the Oxidant", *Molecules.*, 7, 867-870.
- Suzuki H., 1971, "Direct Iodination of Polyalkylbenzenes: Iododurene", *Organic Syntheses.*, Vol.51, 94p.
- Suzuki H., Goto R., 1963, "Direct Iodination of Polyalkylbenzenes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36, 389p.
- Töhl A., 1892, "Direct Iodination of Polyalkylbenzenes", *Dtsch. Chem. Ges.*, 25, 1521.
- Tsitsishvili G.V., 1992, "Natural Zeolites", Ellis Horwood, 4-17 p.
- Ülkü S., Turgut F., 1991, "Zeolitler ve Uygulama Alanları", V. Ulusal Kil Sempozyumu, 387-399.
- Ünalı T., 1995, "Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitlerin İyon Değiştirilmiş Formlarının CO₂ Adsorpsiyonu", Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yörükoğulları E., 1997, "Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları", Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- 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.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Kütahya / Simav'da doğdu. İlk öğrenimini Simav'da ve orta öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2001 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Yüksek Lisansını Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamladı. Aynı yıl Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Bilim Dalında doktora öğrenimine başladı, bu esnada Kimya öğretmenliği yaptı. Yabancı dili İngilizcedir.