

ARA TIRMA MAKALES / RESEARCH ARTICLE

Emel ERM^{1*}, Halil BERBER¹

**2-ALLİL-6,6'-[(3,3'-DİMETOKSİ [1,1'-BİFENİL]-4,4'-
DİYİL)BİS(NİTRİLOMETİLİDEN)]BİS-FENOLÜN MİKRODALGA ve
GELENEKSEL ISITMA YOLUYLA SENTEZ , YAPI KARAKTER ZASYONU ve
TAUTOMERİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL ve TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

ÖZ

2-Allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (**3**) Schiff bazı bileşiği, 3-allylsalisilaldehitin (**1**) o-dianisidin (**2**) ile kondenzasyon reaksiyonundan geleneksel ısıtma ve mikrodalga-ınlama yöntemi kullanılarak sentezlendi. Bileşik (**3**)'ün kimyasal yapısı element analizi, FTIR, ¹H NMR, ve ¹³C NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Bileşik in farklı organik çözücülerde fenol-imin (O-H...N) ve keto-amin (O...H-N) tautomerik dengeleri, UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelendi ve keto-amin yüzdeleri hesaplandı. Ayrıca, bileşik in geometrisi, farklı çözücülerdeki fenol-imin ve keto-amin tautomerlerinin enerjisi, moleküllüçü O-H...N ve O...H-N hidrojen ba uzunluğu, UV-görünür bölge uyarılma enerjisi ve osilatör kuvveti DFT (B3LYP)/6-311+G(d,p) hesaplama yöntemiyle teorik olarak hesaplandı ve hesaplamalar deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: : 3-Allilsalisilaldehit, o-Dianisidin, Mikrodalga-ışınlama yöntemi, Tautomerik denge, DFT.

**MICROWAVE ASSISTED and TRADITIONAL SYNTHESIS and
CHARACTERIZATION of 2-ALLYL-6,6'-[(3,3'-DIMETHOXY[1,1'-BIPHENYL]-4,4'-
DIYL)BIS(NITRILOMETHYLIDYNE)]BIS-PHENOL and EXPERIMENTAL and
THEORETICAL INVESTIGATION of ITS TAUTOMERIC PROPERTIES**

ABSTRACT

Schiff base compound 2-allyl-6,6'-[(3,3'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(nitrilomethylidyne)]bis-phenol (**3**) was synthesized using traditional heating and microwave-irradiation method with the condensation reaction of 3-allylsalicylaldehyde (**1**) and o-dianisidine (**2**). The chemical structure of compound (**3**) was characterized by elemental analysis, FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR techniques. The tautomeric equilibria (for phenol-imine O-H...N and keto-amine O...H-N tautomers) in various organic solvents were studied using UV-visible region spectrophotometric method and keto-amine percentages were calculated. Furthermore, the geometry of compound, the energies of phenol-imine and keto-amine tautomers in different organic solvents, intramolecular O-H...N and O...H-N hydrogen bond length, UV-visible excitation energy and oscillator strength were calculated with the theoretical calculation method DFT (B3LYP)/6-311+G(d,p) and calculations were compared with experimental results.

Keywords: 3-Allylsalicylaldehyde, o-Dianisidine, Microwave-irradiation method, Tautomeric equilibria, DFT.

¹ Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470, Eskişehir, TÜRKİYE

*E-posta: eermis@anadolu.edu.tr

Geli : 28 Mayıs 2015 **Düzeltilme:** 06 Haziran 2015 **Kabul:** 08 Haziran 2015

1.G R

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonlarından sentezlenen Schiff bazları (Schiff 1869), biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri ile (Panneerselvam ve ark. 2010, Sen ve ark. 2010, Pandey ve ark. 2011, Sharma ve ark. 2013), fotokromik, termokromik ve solvatokromik özelliklerinden (Cohen ve ark. 1964, Hadjoudis 1981, Higelin ve Sixl 1983, Hadjoudis ve ark. 1987, Dürr ve Bouas-Laurent 1990, Zhao ve ark. 2001, Ohshima ve ark. 2004, Ahmed ve Kassem 2010, Sıdır ve ark. 2014) dolayı pek çok uygulama alanına sahip olan organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturlar. Bu bileşikler antibiyotik, anti-alerjik, antiflojistik ve anti-tümör grubu önemli ilaçların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır (Layer 1963). Bazı Schiff bazları ve metal kompleksleri ise renkli maddeler oldukları için endüstriyel olarak, boya ve pigment üretiminde de uygulamalara sahiptir (Taggi ve ark. 2002). Ayrıca son yıllarda, Schiff bazlarının Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} gibi bazı metal iyonlarına karşı kemosenör özelliklerinin incelendiği çalışmalar giderek artmaktadır (Jayabharathi ve ark. 2012, Devaraj ve ark. 2012, Kim ve ark. 2012, Ye ve ark. 2013, Yang ve ark. 2013).

Diğer taraftan, farklı aminlerle salisilaldehit türevlerinden elde edilen 2-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik özellikleri de yoğun bir şekilde incelenmektedir. Bu bileşiklerin fenol-imin (O-H...N) ve keto-amin (O...H-N) tautomer dengelerinin belirlenmesi, fotokromik ve termokromik özelliklerinin araştırılmasında önemli bir yer tutmaktadır (Kessisoglu ve ark. 1992, Hökelek ve ark. 1995, Hökelek ve ark. 2004, Bilge ve ark. 2009). Son yıllarda, 2-hidroksi Schiff bazlarının moleküler yapıları ile fenol-imin ve keto-amin tautomer dengelerinin DFT (Density Functional Theory) tekniği kullanılarak hesaplanması ve deneysel sonuçlar ile uyumunun incelenmesi üzerine çalışmalar hız kazanmıştır (Ogawa ve Harada 2003, Annaraj ve ark. 2014, Demircioğlu ve ark. 2014a, Demircioğlu ve ark. 2014b, Eshtiagh-Hosseini ve ark. 2014, Percino ve ark. 2015, Yıldız ve ark. 2015).

Schiff bazlarının geleneksel ısıtma yöntemiyle sentezleri, aminler ve aldehitlerin bir asit katalizöründe organik bir çözücü içerisinde kaynatılmasıyla gerçekleştirilir. Bu yöntem, yüksek kaynama noktasına sahip

çözücülerin kullanılması nedeniyle çözücünün uzaklaştırılması ve ürün izolasyonu sorunu, nispeten uzun reaksiyon süreleri ve düşük ürün verimleri gibi dezavantajlara sahiptir (Sprung 1940, Gedye ve ark. 1986, Giguere ve ark. 1986, Aghayan ve ark. 2003, Lamiri ve ark. 2006, Aghera ve ark. 2015). Geleneksel organik reaksiyonlarda harici bir ısı kaynağı kullanılır ve ısı iletkenlik ile aktarılır. Yöntem, maddelerin ısı iletkenliğine bağlıdır ve reaksiyon kabı ağırlığı ısınırken, reaksiyon karışımının sıcaklığı daha düşüktür. Dolayısıyla bu yöntemde, sisteme enerji transferi nispeten yavaş ve yetersizdir. Bu nedenle son zamanlarda, organik sentezlerde ısıtma için mikrodalga-ınlama yönteminin kullanımı popüler hale gelmiştir (Loupy ve ark. 1998, Varma 1999, Lidström ve ark. 2001, Aghayan ve ark. 2003, Lamiri ve ark. 2006, Aghera ve ark. 2015). Mikrodalga-ınlama yöntemi, polar moleküller ile mikrodalga enerjinin doğrudan etkileşimi ile etkin bir ısıtma sağlar. Reaksiyon kabı de iletken, direkt reaksiyon karışımını ısıtma için geleneksel sentez yöntemine göre daha verimli bir sentez yöntemidir. Ayrıca, çevre dostu, ekonomik ve hızlı bir yöntemdir (Gedye ve ark. 1986, Ayoubi ve ark. 1994, Bose ve Jayalakshmi 1999, Schwartz 2000, Lidström ve ark. 2001, Somani ve ark. 2010). Literatürde çeşitli Schiff bazı türevlerinin mikrodalga-ınlama yöntemiyle sentezlerini ve yöntemin avantajlarını rapor eden çalışmalar sıkça yer almaktadır (Yang ve ark. 2002, Yang ve Sun 2006, Somani ve ark. 2010, Aghera ve ark. 2015). Ancak o-dianisidin türevi simetrik 2-hidroksi bis-Schiff bazlarının mikrodalga-ınlama yöntemiyle sentezi ve tautomerik özelliklerinin hem deneysel hem de teorik olarak incelenmesi üzerine çalışmalar rastlanmamıştır.

Bu çalışmada öncelikle, 3-allilsalisilaldehitin (1) o-dianisidin (2) ile kondenzasyon reaksiyonundan 2-allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3) bileşiklerinin, hem geleneksel ısıtma hem de mikrodalga-ınlama yöntemi kullanılarak sentezi amaçlanmıştır. Elde edilen simetrik 2-hidroksi Schiff bazı (3) ilk defa tarafımızdan sentezlenen orijinal bir moleküldür. Bileşiklerin kimyasal yapısı element analizi, FTIR, 1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen simetrik Schiff bazının farklı polaritelerdeki organik çözücülerde tautomerik dengeleri, UV-görünür bölge

spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiş ve çözücülerdeki keto-amin yüzdeleri hesaplanmıştır. Ayrıca bileşimin geometrisi ve farklı çözücülerdeki fenol-imin ve keto-amin tautomerlerinin enerjisi DFT hesaplama yöntemiyle teorik olarak hesaplanmış ve hesaplamalar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Madde ve Malzemeler

Sentezlerde kullanılan organik çözücüler (Aldrich marka) ticari olarak satın alınmıştır ve yeniden saflaştırıldıktan sonra 4A moleküler elek bulunan şişelerde muhafaza edilmiştir. Başlangıç maddelerinin sentezinde kullanılan analitik saflıktaki diğer kimyasal maddeler (Aldrich, Merck, Fluka marka) ticari olarak satın alınmıştır ve hiçbir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Balon ve soğutucular ile kullanılan diğer cam malzemeler borosilikattan yapılmış ısıya dayanıklı malzemelerdir.

2.2. Kullanılan Cihazlar

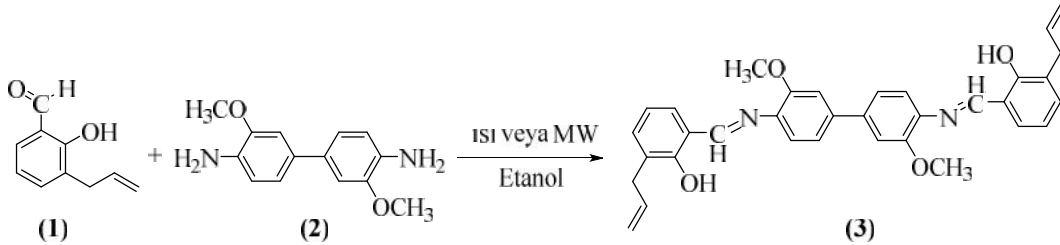
Bileşik (3)'ün erime noktası Sanyo Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Mikrodalga ısıtma, 2450 MHz'de sürekli ısıtma yapan, tek oyuklu Discover (CEM) marka mikrodalga cihazında yapılmıştır.

Bileşik (3)'ün farklı organik çözücülerdeki UV-görünür bölge analizleri SHIMADZU UV-3150 UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazı, kızılötesi (IR) analizleri ise Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometre cihazı ile yapılmıştır. ^1H - ^{13}C nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları AÜB BAM'da bulunan 5 mm PABBO BB-terse isimli prob ile Bruker 500 MHz Ultrashield Spektrometre cihazında kaydedilmiştir. ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymaları döteryum-çözücü içindeki tetrametilsilana göre ölçülmüştür. Spektral yarımlar; s, singlet (tekli); d, doublet (ikili); dd, double doublet (ikilinin ikilisi); t, triplet (üçlü); q, quartet (dörtlü); m, multipl (çoklu); ve br, broad (geni) olarak verilmiştir.

2.3. Sentez Yöntemi

Bu çalışmada, 3-allilsalisilaldehit (1) ile o-dianisidin (2) kondenzasyon reaksiyonundan yararlanılarak 2-allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3) bileşiği geleneksel ısıtma (Yöntem A) ve mikrodalga-ısıtma yöntemi (MW) (Yöntem B) kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. 2-Allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3) bileşiğinin sentezi.

Yöntem A: o-Dianisidin (2) (0,51 g, 2,50 mmol) etanoldeki çözeltisine, 3-allilsalisilaldehitin (1) (0,81 g, 5,00 mmol) etanoldeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edilmiştir. Aldehit ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 48 saat kaynatılmıştır. Reaksiyonun tamamlandıktan sonra ince tabaka kromatografisi ile (1:2/etilasetat:hekzan karışımı) belirlendikten sonra, ısıtma sonlandırılmıştır. Çöken turuncu renkli katı ürün süzülükten sonra birkaç kez etanol ile yıkanmış, açık havada kurutulmuştur. Ürün 0,84 g, (verim % 75) elde edilmiştir.

Yöntem B: Basınca dayanıklı bir mikrodalga deney tüpünde o-dianisidin (2) (0,05 g, 0,205 mmol), 3-allilsalisilaldehit (1) (0,065 g, 0,41 mmol) ve 2 mL etanol karışımı tırlmıştır. Basınçlı tüp kapatıldıktan sonra tek oyuklu mikrodalga sentez cihazına yerleştirilmiştir. Uygun metot belirlendikten sonra, reaksiyon 10 dk. süre ile 5 Watt mikrodalga gücü altında 50 °C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişini ince tabaka kromatografisi (1:2/etilasetat:hekzan karışımı) ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çöken turuncu renkli katı ürün süzülükten sonra birkaç kez etanol ile yıkanmış, açık havada kurutulmuştur. Ürün 0,087 g (verim % 80) elde edilmiştir.

2-Allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3)

E.n. 160-163 °C. FTIR (KBr, cm⁻¹) 3436 (O-H), 3070 (Ar. C-H), 2992, 2895, 2960 (C-H), 1613 (C=N), 1577, 1481 (Ar. C=C), 1462, 1447, 1394, 1247 (Ar-O-C), 1137, 1032, 912, 796, 750. ¹H NMR(500 MHz, DMSO-d₆) (ppm) 14,35 (s, 2H); 9,06 (s, 2H); 7,59 (³J=7,95 Hz, d, 2H); 7,51 (³J=7,68 Hz, d, 2H); 7,46-7,44 (m, 4H); 7,29 (³J=7,38 Hz, d, 2H); 6,94 (³J=7,52 Hz, t, 2H); 6,07-5,99 (m, 2H); 5,11-5,05 (m, 4H); 4,02 (s, 6H); 3,43-3,40 (m, 4H). ¹³C NMR (500 MHz, DMSO-d₆) (ppm) 163,97; 160,30; 154,51; 141,08; 137,93; 136,65; 134,48; 132,08; 128,59; 120,63; 120,01; 119,71; 116,95; 111,79; 56,88; 33,73. C₃₄H₃₂N₂O₄, hesaplanan C, 76,67; H, 6,06; N, 5,26; O, 12,02; bulunan C, 76,20; H, 5,709; N, 5,418.

2.4. Tautomer Hesaplama Yöntemi

Bileşik (3)'ün fenol-imin/keto-amin tautomer dengesi UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir (Hayvalı ve ark., 2003). Öncelikle

$$\% \text{Tautomer (keto-amin)} = \frac{\lambda_{\text{max}}' \text{daki (keto-amin) abs. değeri}}{\lambda_{\text{max}}' \text{daki (keto-amin) abs. değeri} + \lambda_{\text{max}}' \text{daki (fenol-imin) abs. değeri}} \times 100 \quad (1)$$

2.5. Teorik Hesaplama Yöntemi

Hesaplamalarda, CS ChemOffice Pro 12.0 for Microsoft Windows (CS ChemOffice Pro) ve Gaussian 09 (Gaussian 09, 2009) programları ve 2 Adet 6 çekirdekli Intel Core i7 980X işlemci, 3.33GHz, L3 Cache 12 MB, LGA 1366 soket, X58 chipset işletim sistemi kullanılmıştır. Bu çalışmada yukarıdaki hesaplama yöntemleri kullanılmıştır:

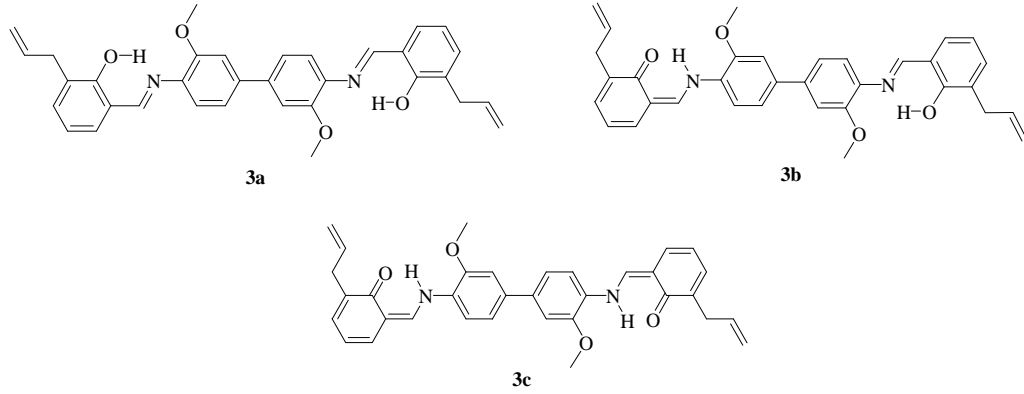
Moleküller ChemDraw programında çizilmiştir. ChemDraw programında çizilen her bir molekül tek tek Chem3D programına aktarıldıktan sonra minimize edilip Gaussian verileri (input dosyaları) elde edilmiştir. Moleküllerin hazırlanan Gaussian verileri (input dosyaları), Gaussian programında istenilen hesaplama sonuçlarını verecek uygun metotlar ve setler ilave edilerek düzenlenmiştir. Her bir moleküle ait hazırlanmış Gaussian dataları ile Gaussian programında tek tek hesaplamaları yapılmıştır.

bileşik (3)'ün belirlenen organik çözücülerde (aseton, asetonitril, benzen, kloroform (CHCl₃), dimetilsülfoksit (DMSO), etilasetat ve tetrahidrofuran (THF)), 2x10⁻⁵ M deri imde çözeltileri hazırlanmıştır. İlk olarak hazırlanan bu çözeltilerin saf çözücü ortamında (nötr) UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir. Daha sonra, kuartz küvete alınan her bir çözelti ve saf çözücü üzerine yaklaşık 2 mL CF₃COOH (trifloroasetik asit) ilavesi yapılarak asidik ortamdaki UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir. Benzer şekilde, küvete alınan her bir çözeltiye ve saf çözücü üzerine yaklaşık 2 mL (CH₃CH₂)₃N (triethylamin) ilave edilerek bazik ortamdaki UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir. Nötr, asidik ve bazik ortamda kaydedilen spektrumlardan λ_{max} de erlerine karşılık gelen absorpsiyon değerleri okunmuştur.

Keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonlar (n- π^*) ve fenol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki iddetli absorpsiyonlar (π - π^*) okunarak keto-amin tautomer yüzdeleri **e itlik (1)** kullanılarak hesaplanmıştır (Hayvalı ve ark., 2003).

- Optimizasyon hesapları;
Metot: DFT (B3LYP) Temel set: 6-311++G(d,p) ile yapıldı (rb3lyp/6-311++g(d,p)).
- Frekans hesapları;
Gaz fazı için; Metot: DFT (B3LYP) Temel set: 6-311++G(d,p) ile hesaplamaları yapıldı (rb3lyp/6-311++g(d,p)).
Sıvı fazı için; Metot: DFT (B3LYP) Temel set: 6-311++G(d,p) ile hesaplamaları yapıldı (rb3lyp/6-311++g(d,p) scrf=(iefpcm,solvent= dms)).

Simetrik bir 2-hidroksi Schiff bazı olan bileşik (3)'ün olası fenol-imin ve keto-amin formlarının optimize yapıları (ekil 2) gaz ve çözücü fazlarındaki (DMSO, asetonitril, aseton, etilasetat, THF, CHCl₃ ve benzen) toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE: Sum of electronic and thermal Free Energies), UV-görünür bölgedeki uyarılma (excitation) enerjileri ve osilatör kuvvetleri (f) hesaplanmıştır.



ekil 2. Bile ik (3)'ün fenol-imin ve keto-amin tautomer formlarının geometrileri

3. SONUÇLAR ve TARTI MA

3.1. Bile ik (3)'ün sentezi

Çalı mamızda, o-dianisidin (2) ile 3-allilsalisilaldehitin (1) reaksiyonundan 2-allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrolometiliden)]bis-fenol (3) bile i inin sentezi için hem geleneksel ısıtma (Yöntem A) hem de mikrodalga-ı nılama yöntemi (MW) (Yöntem B) kullanımı ve iki yöntem reaksiyon ko ulları ve ürün verimleri açısından kar ıla tırılmı tır (Tablo 1).

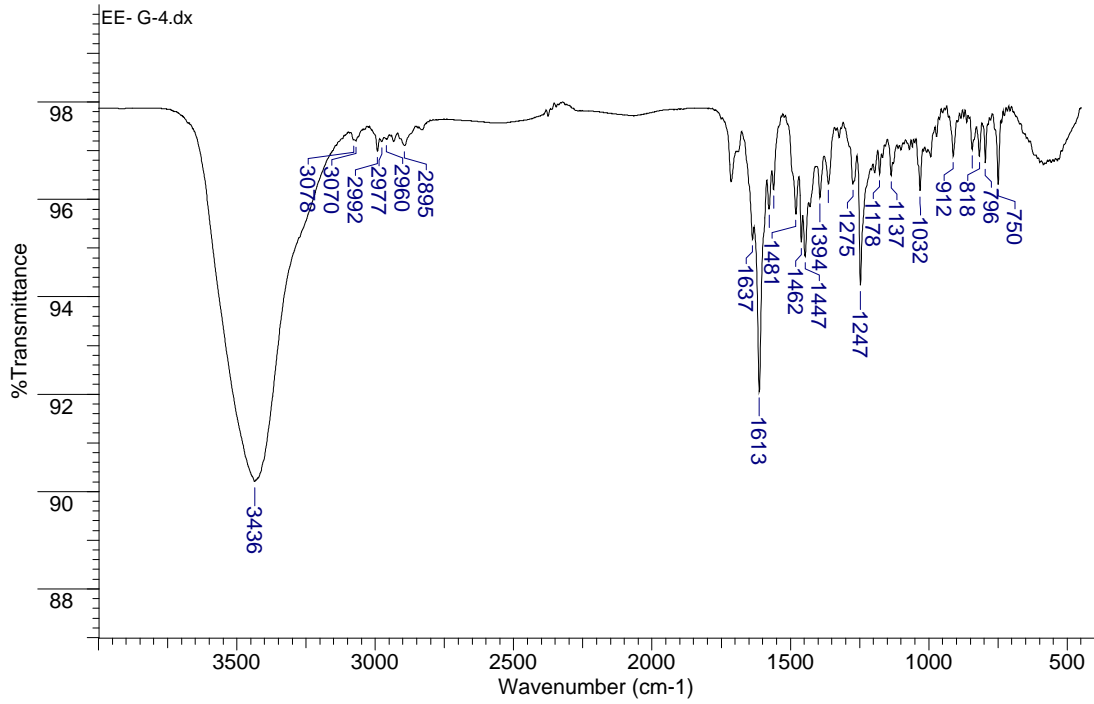
Tablo 1. Bile ik (3)' ün iki farklı yolla sentezi.

Yöntem	Reaksiyon ko ulu	Sıcaklık (°C)	Süre	Verim (%)
A	Mikrodalga ı nılama	50	10 dk	80
B	Geleneksel ısıtma	78	48 saat	75

Tablo 1.'deki deneysel bulgulardan görüldü ü gibi, geleneksel yöntemde reaksiyon kar ımı etanolün kaynama noktasında (78 °C) ısıtılırken, mikrodalga ı nılama yönteminde daha ılıman ko ullar uygulanarak reaksiyon kar ımı 50 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Bu ko ullardaki reaksiyon sürelerini kar ıla tırdı ımızda, geleneksel yöntem ile reaksiyon süresi 48 saat olarak belirlenirken, mikrodalga destekli sentezde reaksiyon 10 dakika gibi oldukça kısa bir sürede tamamlandı. Ayrıca mikrodalga ı nılama yöntemi ile sentez i lemi sonunda bile ik (3) daha iyi verimde (%80) elde edilmi tir. Bu sonuçlardan görüldü ü gibi, bile ik (3)' ün sentezi için mikrodalga-ı nılama yöntemi oldukça avantajlı bir sentez tekni idir. Bu yöntem ile Schiff bazlarının sentezi daha kısa zamanda tamamlandı ı için endüstriyel üretimlerine de uygundur. Mikrodalga ı nılama ile sentez sadece kısa reaksiyon sürelerine yol açtı ı için de il, aynı zamanda yüksek verimde ürünlerle sonuçlandı ı için de yararlıdır (Corsaro ve ark. 2004).

3.2. Bile ik (3)'ün Karakterizasyonu

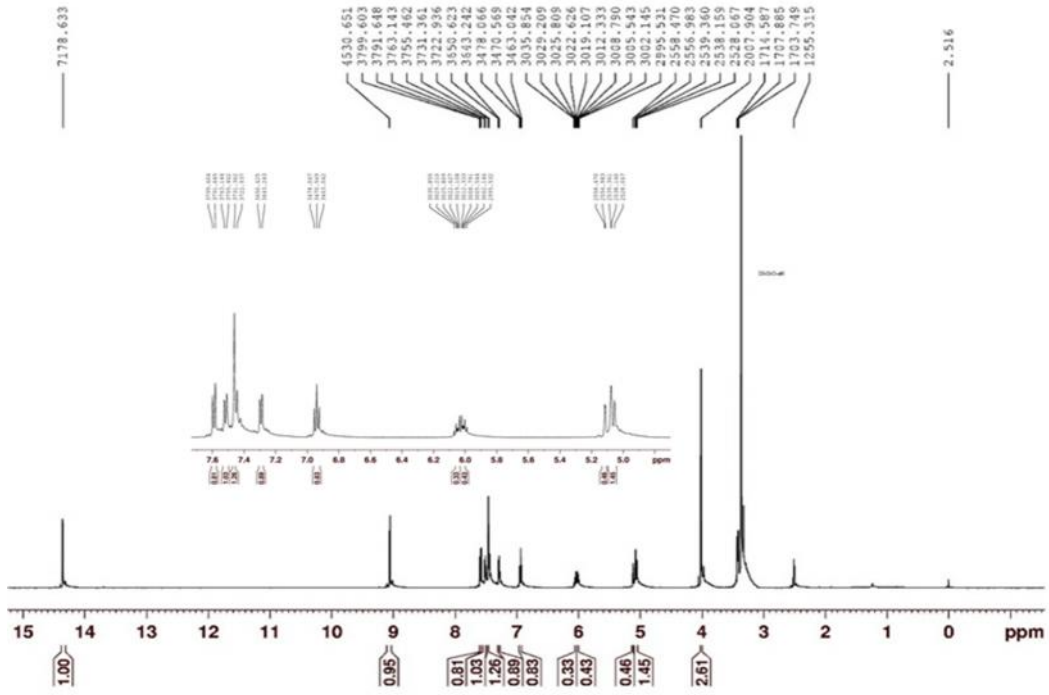
Bile ik (3)' ün FTIR spektrumu ekil 3' de verilmi tir. Bile i in FTIR spektrumunda 3436 cm⁻¹'de gözlenen pik bile i in fenolik hidroksil grubuna ait titre im bandıdır. Bu bandın keskin ve iddetli bir eklede ortaya çıkması, katı fazda hidroksil grubu ile imin azotu arasında bir molekül içi hidrojen ba ı olu madı mı göstermektedir (Bellamy 1966, Hayvalı ve ark., 2003). Aromatik C-H titre imlerine ait bant ise 3070 cm⁻¹ de ortaya çıkarken, alifatik C-H titre imlerine ait zayıf titre im bantları 2977-2960 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmi tir. Bile i in C=N ba ına ait titre im bandı spektrumda 1613 cm⁻¹ de iddetli keskin bir pik eklede ortaya çıkmı tır ve bu bandın varlı ı o-dianisidin ile 3-allilsalisilaldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonunda azometin (-CH=N) yapısının meydana geldi ini kanıtlamaktadır. 1595 cm⁻¹ de gözlenen pik aromatik C=C titre imlerini, 1247 cm⁻¹ deki gelen pik ise Ar-O-C eter titre imlerine ait FTIR bantlarıdır.



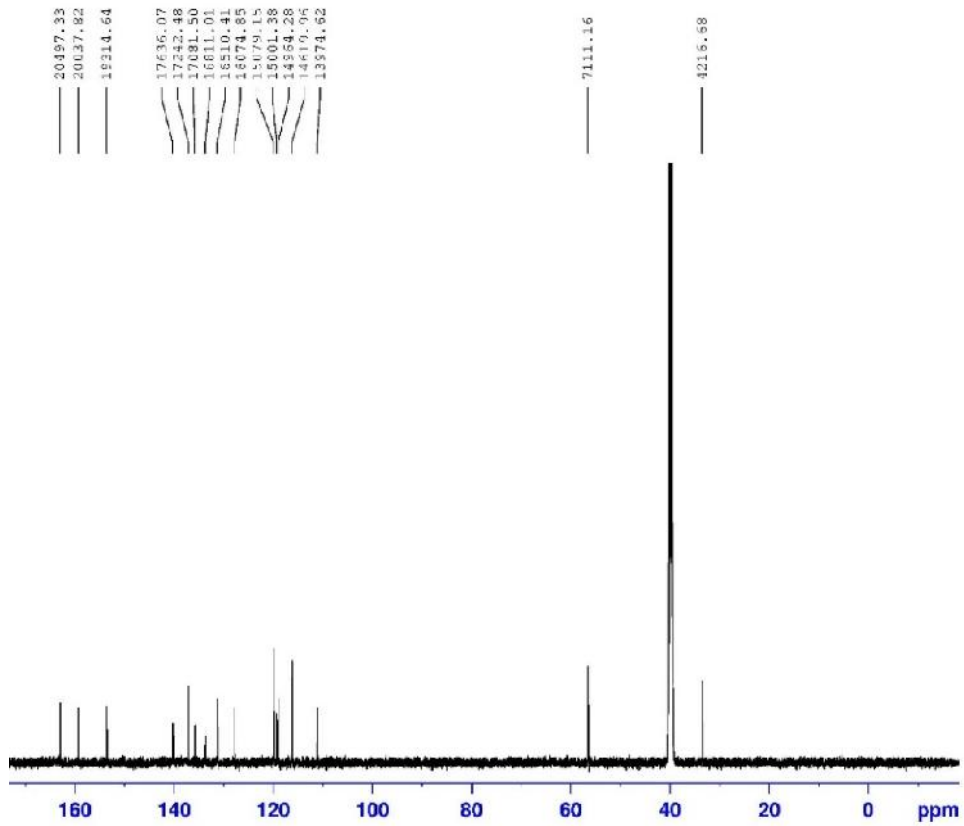
ekil 3. Bile ik (3)'ün FTIR spektrumu.

Bile ik (3)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ekil 4'de verilmi tir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, aromatik $-\text{OH}$ protonlarına ait sinyal 14,35 ppm'de kaydedilmi tir. Bile ikteki azometin ($-\text{CH}=\text{N}$) protonu 9,06 ppm'de ortaya çıkmı tir. Aromatik halka üzerinde bulunan ve e de er olmayan protonlara ait sinyaller sırasıyla, 7,59 ($^3\text{J}=7,95$ Hz, d, 2H); 7,51 ($^3\text{J}=7,68$ Hz, d, 2H); 7,46-7,44 (bozulmu d, 4H); 7,29 ($^3\text{J}=7,38$ Hz, d, 2H); 6,94 ($^3\text{J}=7,52$ Hz, t, 2H) ekinde gözlenmi tir. Bile ikteki allil grubunun ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) varlı nı kanıtlayan sinyaller 6,07-5,99 (m, 2H); 5,11-5,05 (m, 4H) ve 3,43-3,40 (m, 4H) olarak gözlenmi tir. Vinilik $=\text{C}-\text{H}$ ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) protonu çoklu e le melerden dolayı çoklu bir pik ekinde 6,07-5,99 ppm arasında, vinilik $-\text{CH}_2$ ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) protonları ise 5,11-5,05 ppm'de çoklu yarıllma ekinde ortaya çıkmı tir. Allilik $-\text{CH}_2$ ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) protonları da çoklu e le melerden dolayı 3,43-3,40 ppm'de DMSO- d_6 sinyali civarında çoklu pik ekinde gözlenmi tir. Bile ik (3)'ün ekil

5'deki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda, 163,97 ppm'de gözlenen sinyal azometin ($-\text{CH}=\text{N}$) karbonuna aittir. 33,73 ppm'de ortaya çıkan sinyal allilik $-\text{CH}_2$ karbonuna, 56,88 ppm'deki pik metoksi ($-\text{OCH}_3$) karbonuna aittir. Bile ik (3)'ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundaki di er sinyallerin (160,30; 154,51; 141,08; 137,93; 136,65; 134,48; 132,08; 128,59; 120,63; 120,01; 119,71; 116,95; 111,79) de yapısı ile uyumlu oldu u gözlenmi tir.



ekil 4. Bile ik (3)'ün ¹H-NMR spektrumu



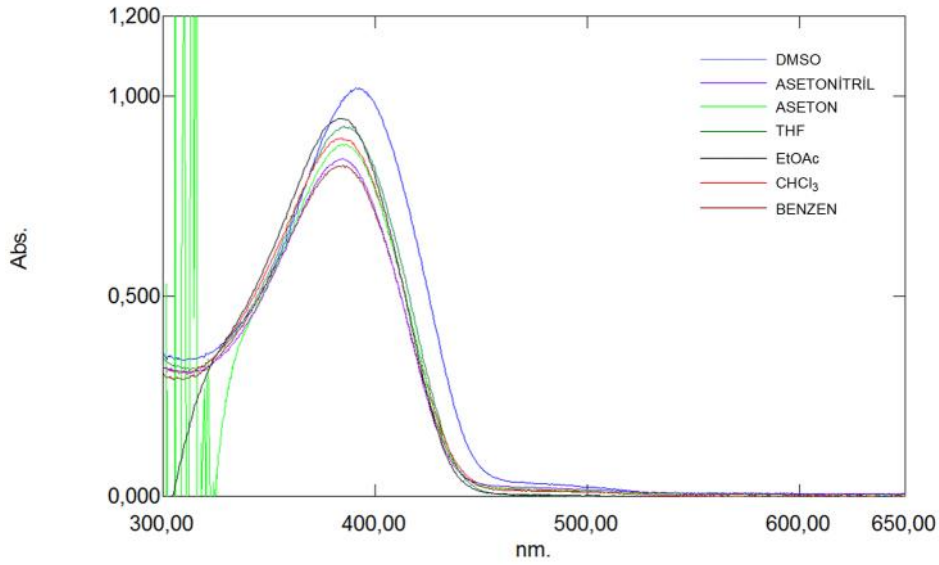
ekil 5. Bile ik (3)'ün ¹³C-NMR spektrumu

Ayrıca bile ik (3)'ün element analiz sonuçları da hesaplanan teorik sonuçlar ile uyumludur ve yapıyı desteklemektedir (hesaplanan C: 76,67; H: 6,06; N: 5,26; O: 12,02; bulunan C: 76,20; H: 5,709; N: 5,418).

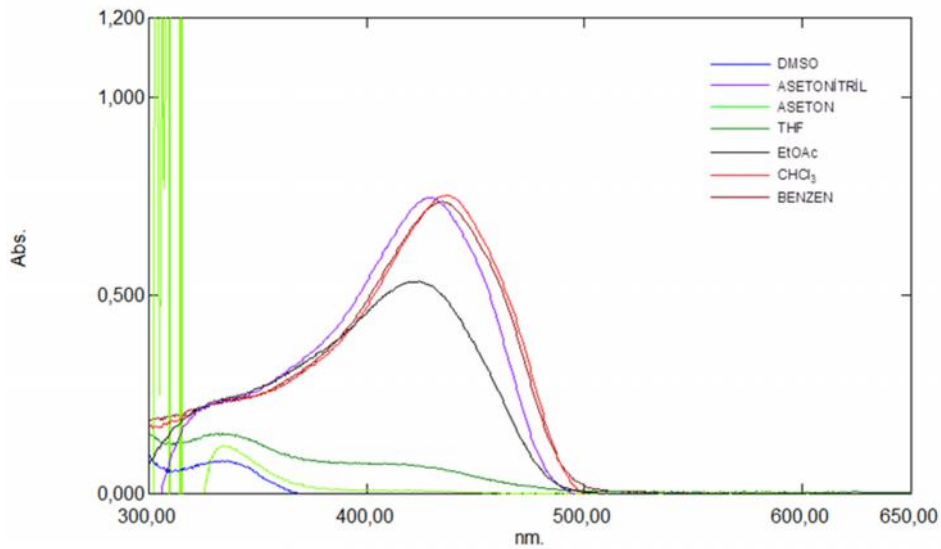
3.3. Bile ik (3)'ün Tautomer Hesabı

Bile ik (3)'ün fenol-imin ve keto-amin tautomer dengesi UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. UV-görünür bölge spektrumları

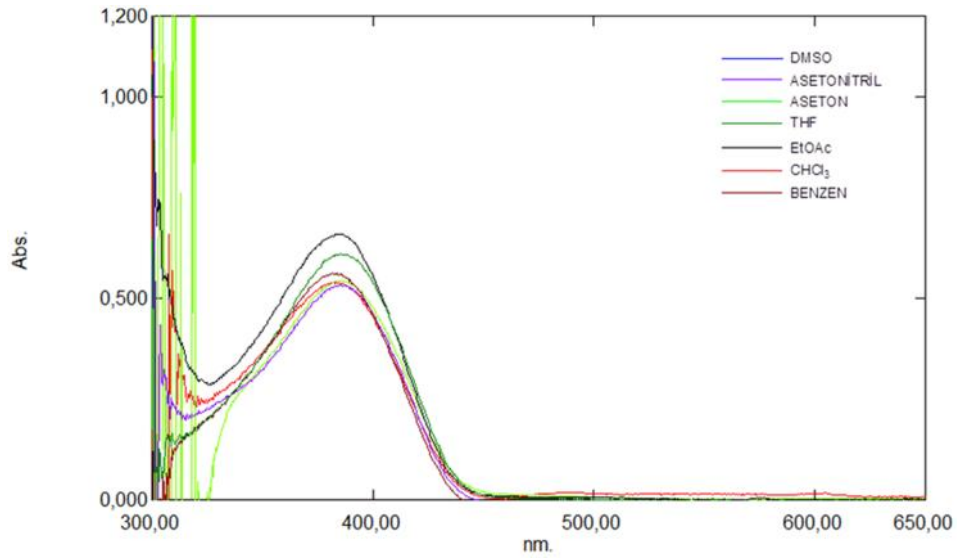
aseton, asetonitril, benzen, CHCl_3 , DMSO, etilasetat ve THF gibi organik çözücülerin saf çözücü, asidik çözelti ve bazik çözelti ortamlarında, oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Bile ik (3) için farklı çözücülerde ve bu çözücülerin asidik ve bazik çözeltilerinde kaydedilen UV-görünür bölge spektrumları sırasıyla ekil 6, ekil 7 ve ekil 8'de verilmiştir.



ekil 6. Bile ik (3)'ün farklı çözücülerdeki UV-görünür bölge spektrumu ($C=2 \times 10^{-5}$ M).



ekil 7. Bile ik (3)'ün çözücülerin asidik çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumu ($C=2 \times 10^{-5}$ M).



ekil 8. Bile ik (3)'ün çözücülerin bazik çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumu ($C=2 \times 10^{-5}$ M).

Tablo 2' de bile ik (3)'ün saf çözücüde, asidik çözeltide ve bazik çözeltide ölçülen λ_{max} ve absorbans de erleri verilmi tir.

Tablo 2. Bile ik (3)'ün saf çözücüde, asidik çözeltide ve bazik çözeltideki λ_{max} ve absorbans de erleri.

Bile ik	Çözücü	$\lambda_{max}(nm)$ (Absorbans)		
		Saf çözücü	Asidik ortam	Bazik ortam
3	DMSO	391,00 (A=1,021)	336,00 (A=0,083)	Ölçülemedi
		279,00 (A=0,402)	291,50 (A=0,138)	
	Asetonitril	385,00 (A=0,843)	427,50 (A=0,746)	385,00 (A=0,534)
		285,50 (A=0,379)		
	Aseton	385,50 (A=0,879)	334,50 (A=0,122)	385,00 (A=0,544)
	THF	385,00 (A=0,925)	408,50 (A=0,077)	385,50 (A=0,609)
		275,00 (A=0,444)	334,00 (A=0,153)	
Etilasetat		285,50 (A=0,217)	383,50 (A=0,659)	
	384,50 (A=0,944)	424,00 (A=0,534)		
CHCl ₃		325,48 (A=0,225)	384,50 (A=0,540)	
	384,50 (A=0,895)	436,50 (A=0,752)		
Benzen		288,00 (A=0,224)	381,50 (A=0,562)	
	385,00 (A=0,826)	434,50 (A=0,735)		
		275,50 (A=0,426)		
		289,50 (A=0,204)		

Bile ik (3)'ün DMSO, asetonitril, aseton, etilasetat, THF, CHCl₃ ve benzen içerisindeki saf çözücü ortamında ve bazik çözeltilerinde alınan UV-görünür bölge spektrumlarında yaklaşık 380-391 nm aralığında gözlenen bantlar C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 400 nm üzerindeki bantlar ise C=O grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir (Hayvalı ve ark. 2003, Bilge ve ark. 2009). Bile ik (3)'ün saf çözücülerde ve bazik çözeltilerinde 400 nm üzerinde bir bant gözlenmediği için seçilen çözücülerde fenol-imin formunda olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, asetonitril, etilasetat, CHCl₃ ve benzenin asidik

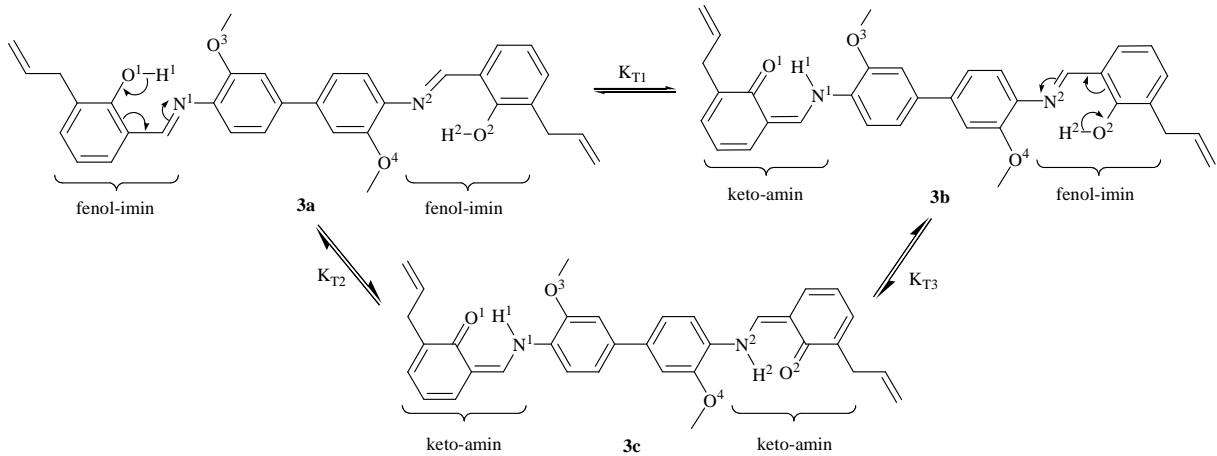
çözeltilerinde 424-436,50 nm arasında gözlenen bantlar, bu çözücülerin asidik çözeltilerinde bile i in keto-amin formunun da bulunduğunu göstermektedir. Asetonitril ve etilasetatın asidik çözeltilerinde fenol-imin formuna ait 275-350 nm aralığında bir λ_{max} de eri gözlenmediği için keto-amin tautomer yüzdesi deneysel olarak hesaplanamamıştır. CHCl₃'ün asidik çözeltisinde % 78,66, benzenin asidik çözeltisinde ise % 78,27 keto-amin tautomeri hesaplanmıştır (Tablo 3). Diğer çözeltilerde bile ik (3)'ün keto-amin tautomer formu göstermediği gözlenmiştir.

Tablo 3. Bileşik (3)'ün saf çözücülerde, asidik çözeltide ve bazik çözeltideki λ_{max} (absorbans) değerleri ve keto-amin tautomer yüzdeleri.

Bileşik	Çözücü	λ_{max} (nm) (Absorbans)	% Keto-amin tautomer		
			Saf çözücü	Asidik ortam	Bazik ortam
3	DMSO	391,00 (A=1,021) 336,00 (A=0,083) Öçüledi	-	-	-
	Asetonitril	385,00 (A=0,843) 427,50 (A=0,746) 385,00 (A=0,534)	-	-	-
	Aseton	385,50 (A=0,879) 334,50 (A=0,122) 385,00 (A=0,544)	-	-	-
	THF	385,00 (A=0,925) 334,00 (A=0,153) 385,50 (A=0,609)	-	-	-
	Etilasetat	384,50 (A=0,944) 424,00 (A=0,534) 383,50 (A=0,659)	-	-	-
	CHCl ₃	384,50 (A=0,895) 436,50 (A=0,752); 288,00 (A=0,224) 384,50 (A=0,540)	-	78,66	-
	Benzen	385,00 (A=0,826) 434,50 (A=0,735); 289,50 (A=0,204) 381,50 (A=0,562)	-	78,27	-

3.4. Bileşik (3)'ün Teorik Hesaplama Sonuçları

Bileşik (3)'ün olası fenol-imin ve keto-amin formlarının yapıları (3a, 3b ve 3c) ekil 9' da verilmiştir.



ekil 9. Bileşik (3)'ün olası tautomer formları.

Simetrik bir bis-imin bileşiği olan bileşik (3)'ün ekil 9' da verilen 3a, 3b ve 3c yapılarının gaz ve çözücü fazlarındaki (DMSO, asetonitril, aseton, etilasetat, THF, CHCl₃ ve benzen) toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE) hesaplandı ve hesaplama sonuçları Tablo 4' de verilmiştir. Ayrıca, fenol-imin/fenol-imin \rightleftharpoons keto-amin/keto-amin (K_{T2}), fenol-imin/fenol-imin \rightleftharpoons keto-amin/ fenol-imin (K_{T1}) ve keto-amin/ fenol-imin \rightleftharpoons keto-amin/keto-amin (K_{T3}) dengeleri için K_T değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 4. Bileşik (3)'ün 3a, 3b ve 3c tautomer formları için elde edilen hesaplama sonuçları.

Ortam	^a SETFE (kcal/mol)			K _T			ε _v
	3a	3b	3c	^b K _{T2}	^c K _{T1}	^d K _{T3}	
Gaz fazı	-1082253,600	-1082244,737	-1082244,976	8,624	8,863	-0,238	0
Benzen	-1082253,600	-1082252,261	-1082251,641	1,959	1,339	0,620	2,28
CHCl ₃	-1082252,925	-1082257,206	-1082257,131	-4,206	-4,281	0,075	4,81
Etilasetat	-1082254,858	-1082257,074	-1082257,294	-2,436	-2,216	-0,220	6,02
THF	-1082254,370	-1082256,501	-1082256,603	-2,233	-2,131	-0,102	7,52
Aseton	-1082256,045	-1082258,468	-1082259,122	-3,077	-2,423	-0,654	21,01
Asetonitril	-1082256,464	-1082258,962	-1082259,915	-3,451	-2,497	-0,954	36,64
DMSO	-1082256,600	-1082259,122	-1082260,238	-3,638	-2,522	-1,116	47,00

^aSETFE: Toplam elektronik ve termal serbest enerji

$${}^bK_{T2} = \text{SETFE}_{(3c)} - \text{SETFE}_{(3a)} \quad (\text{fenol-imin/fenol-imin} \rightleftharpoons \text{keto-amin/keto-amin}) \quad (2)$$

$${}^cK_{T1} = \text{SETFE}_{(3b)} - \text{SETFE}_{(3a)} \quad (\text{fenol-imin/fenol-imin} \rightleftharpoons \text{keto-amin/ fenol-imin}) \quad (3)$$

$${}^dK_{T3} = \text{SETFE}_{(3c)} - \text{SETFE}_{(3b)} \quad (\text{keto-amin/ fenol-imin} \rightleftharpoons \text{keto-amin/keto-amin}) \quad (4)$$

ε: https://www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html

3a, 3b ve 3c için gaz fazında belirlenen toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE) karşılaştırıldığında 3a'nın enerjisi daha küçük olduğundan, 3b ve 3c'ye göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle bileşik (3) için hiçbir moleküller arası etkileşim gözlenmediği gaz fazında, fenol-imin/fenol-imin formunun kararlı olduğu gözlenmiştir. Etilik (2)'deki (fenol-imin/fenol-imin \rightleftharpoons keto-amin/keto-amin) dengesi için hesaplanan K_T değeri 8,624'dür. Diğer taraftan, 3a'nın farklı polaritedeki çözücülerde belirlenen toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE) karşılaştırıldığında, benzen dışındaki diğer çözücülerde 3c'nin daha düşük enerjiye sahip olduğu, dolayısıyla 3a'ya göre daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Seçilen çözücüler içerisinde benzen için yapılan hesaplamalar gaz fazı sonuçlarıyla uyum göstermektedir. Yani bileşik (3), hem gaz fazında hem de benzen fazında fenol-imin/fenol-imin formunda (3a) kararlıyken, diğer çözücülerde (CHCl₃, etilasetat, THF, aseton, asetonitril ve DMSO) keto-amin/keto-amin formunun (3c) belirli oranlarda kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu çözücülerdeki (fenol-imin/fenol-imin \rightleftharpoons keto-amin/keto-amin) dengesi için hesaplanan ve -2,233 ile -4,206 kcal/mol arasında değişen K_T değerleri de bu sonucu desteklemektedir. Çözücülerin dielektrik (ε) sabitlerine bakılacak olursa, en

düşük olan benzendir ve dolayısıyla polaritesi diğer çözücülere göre düşüktür. Bu durumda benzen fazında moleküller arası etkileşimler daha zayıf olacaktır, gaz fazında olduğu gibi fenol-imin/fenol-imin formunun keto-amin/keto-amin formuna dönüşümü gözlenmemiştir. Diğer çözücülerde ise, bileşik (3) ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşim daha etkin olması nedeniyle, keto-amin/keto-amin formunun K_T değerlerinin -2,233 ile -4,206 arasındaki oranlarda olduğu gözlenmiştir (Tablo 4).

Tablo 5. 3a, 3b ve 3c tautomerlerinin olası H-bağ uzunlukları için hesaplama sonuçları.

Reaksiyon	H-Bağ (Å)			
	H ¹ -N ¹	H ¹ -O ³	H ² -N ²	H ² -O ⁴
Form A	1,681	2,711	1,681	2,728
	H ¹ -O ¹	H ¹ -O ³	H ² -N ²	H ² -O ⁴
Form B	1,760	2,212	1,681	2,721
	H ¹ -O ¹	H ¹ -O ³	H ² -O ²	H ² -O ⁴
Form C	1,739	2,286	1,756	2,212

3a, **3b** ve **3c** tautomerleri için O-H...N grupları ve O-H...OCH₃ grupları arasındaki olası H-ba ı uzunlukları da hesaplanmıştır (Tablo 5). Hesaplama sonuçları değerlendirildiğinde en kuvvetli H-ba ının, fenol-imin/fenol-imin tautomerini temsil eden **3a** için H¹-N¹ ve H²-N² arasında olduğu gözlemlenmiştir. Keto-amin/ fenol-imin tautomerini gösteren **3b**'de H¹-O¹ ba ı 1,760 Å, H²-N² ba ı 1,681 Å iken, keto-amin/keto-amin tautomerini temsil eden **3c**'de H¹-O¹ ba ı 1,739 Å, H²-O² ba ı ise 1,756 Å'dür. Dolayısıyla hesaplama sonuçlarına göre, en kuvvetli H-ba ılanmasının görüldü ü **3a**, **3b** ve

3c'ye göre en kararlı tautomerdir. **E itlik (2)**'deki (fenol-imin/fenol-imin \rightleftharpoons keto-amin/keto-amin) dengesi için hesaplanan K_{T2} de eri de bu sonuç ile uyumludur (8,624, Tablo 4).

Di er taraftan, DFT yöntemiyle bile ik (**3**)'ün seçilen organik çözücülerde UV-görünür bölge }_{max} de erleri ve ossillatör kuvvetleri (f) de hesaplanmıştır (Tablo 6) ve hesaplar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 6. **3a**, **3b** ve **3c** tautomerleri için deneysel ve hesaplanmıştır UV-görünür bölge }_{max} de erleri ve hesaplanmıştır ossillatör kuvveti (f) sonuçları.

Bile ik	Çözücü	Deneysel } _{max} (nm) A (absorbans)	Hesaplama sonucu	
			} _{max} (nm)	Ossillatör kuvveti (f)
3a	Gaz	-	408,880	1,498
	DMSO	391,00 (A=1,021) 279,00 (A=0,402)	414,880	1,713
	Asetonitril	385,00 (A=0,843) 285,50 (A=0,379)	413,760	1,692
	Aseton	385,50 (A=0,879)	414,040	1,697
	THF	385,00 (A=0,925) 275,00 (A=0,444)	414,950	1,712
	Etilasetat	384,50 (A=0,944)	405,920	1,533
	CHCl₃	384,50 (A=0,895) 275,50 (A=0,426)	415,740	1,724
	Benzen	385,00 (A=0,826) 275,50 (A=0,426)	417,140	1,736
3b	Gaz	-	461,400	0,918
	DMSO	-	460,740	1,246
	Asetonitril	-	459,180	1,231
	Aseton	-	459,800	1,228
	THF	-	461,990	1,216
	Etilasetat	-	448,930	1,102
	CHCl₃	-	463,910	1,205
	Benzen	-	468,200	1,165
3c	Gaz	-	483,380	0,950
	DMSO	-	478,150	1,398
	Asetonitril	-	476,740	1,374
	Aseton	-	477,430	1,373
	THF	-	479,910	1,365
	Etilasetat	-	467,660	1,180
	CHCl₃	-	482,080	1,357
	Benzen	-	487,090	1,317

Tablo 6'dan görüldü ü gibi bile ik (3)'ün saf çözücü ortamında deneysel olarak ölçülen UV-görünür bölge spektrumlarında maksimum absorpsiyonu asetonitril, aseton, THF, etilasetat, CHCl₃ ve benzende yakla ık 385 nm' de ortaya çıkarken, DMSO de 391 nm' de gözlenmi tir. 400 nm ve üzerinde bir absorpsiyon gözlenmedi i için deneysel olarak bile ik (3)'ün fenol-imin/fenol-imin tautomerini temsil eden **3a** yapısında oldu u bulunurken, bu sonuçların teorik hesaplama sonuçlarıyla örtü medi i görülmü tür. Bile ik (3) için deneysel ve teorik λ_{max} sonuçları arasında bir korelasyon gözlenmedi i sonucuna varılmı tir (Tablo 6).

4. SONUÇ ve DE ERLEND RME

Bu çalı mada, 2-allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3) bile i inin sentezi hem geleneksel ısıtma (Yöntem A) hem de mikrodalga-ı nılama yöntemi (Yöntem B) ile iyi verimlerde gerçekleştirilmi tir ve kimyasal yapısı karakterize edilmi tir.

Deneysel olarak, bile ik (3)'ün saf çözücülerde ve bazık çözeltilerinde fenol-imin formunda bulundu u, asetonitril, etilasetat, CHCl₃ ve benzenin asidik çözeltilerinde ise bile i in keto-amin formuna dönü ümün baskın oldu u görülmü tür. Bile ik (3) için CHCl₃'ün asidik çözeltilisinde %78,66, benzenin asidik çözeltilisinde ise %78,27 keto-amin tautomeri hesaplanmı tir (Tablo 3). Hesaplanan toplam elektronik ve termal serbest enerji (SETFE) de erlerine göre, bile ik (3)'ün hem gaz fazında hem de benzen fazında fenol-imin/fenol-imin formunda (**3a**) kararlıyken, di er çözücülerde (CHCl₃, etilasetat, THF, aseton, asetonitril ve DMSO) keto-amin/keto-amin formunda (**3c**) belirli oranlarda kararlı oldu u gözlenmi tir. Bile ik (3) için bulunan deneysel ve teorik λ_{max} de erlerinin bir korelasyon göstermedi i belirlenmi tir.

TE EKKÜR

Bu çalı ma, 1102F026 numaralı ve "Ba langıç maddeleri olarak Schiff bazlarının kullanıldı ı yeni formazan türevlerinin sentezi, yapı tayinleri ve tautomerik özelliklerinin incelenmesi" ba lıklı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Ara tırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenen projenin bir parçasıdır.

Teorik hesaplamalar Anadolu Üniversitesi Bilimsel Ara tırma Proje Birimi tarafından desteklenen 1102F027 numaralı proje kapsamında alınan i istasyonu ve Gaussian 09 programı kullanılarak yapıldı.

NMR analizleri için AÜB BAM Müdürlü ü'ne te ekkür ederiz.

5. KAYNAKLAR

Aghayan, M. M., Ghassemzadeh, M., Hoseini, M. & Bolourtchian, M. (2003). Microwave Assisted Synthesis of The Tetradentate Schiff Bases under Solvent Free-and Catalyst free Condition. *Synthetic Communications* 33, 521-525.

Aghera, V. K., Ghumara, R.Y., ve Parsania, P. H. (2015). Microwave Assisted and Classical Synthesis of Symmetric double Schiff Bases of 1,1-bis(4-mino3-methylphenyl)cyclohexane and Their Antimicrobial Asay. *Journal of Scientific Industrial Research* 74, 43-47.

Ahmed, I.S., Kassem, M.A. (2010). Synthesis, Solvatochromaticity and Bioactivities of Some Transition Metal Complexes with 2-(R-benzylideneamino)-pyridin-3-ol Schiff Base Derivatives. *Spectrochimica Acta Part A* 77, 359-366.

Annaraj, B., Pan, S., Neelakantan, M. A., Chattaraj, P. K. (2014). DFT Study On The Ground State and Excited State Intramolecular Proton Transfer of Propargyl Arm Containing Schiff Bases in Solution and Gas Phases. *Computational and Theoretical Chemistry* 1028, 19-26.

Ayoubi, S. A.-E., Texier-Boullet, F., Hamelin, J. (1994). Minute Synthesis of Electrophilic Alkenes under Microwave Irridation. *Synthesis* 258-260.

Bellamy, L. J. (1966). *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York.

Bilge, S., Kılıç, Z., Hayvalı, Z., Hökelek, T. ve Safran, S. (2009). Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff Bases: Part VI. Syntheses and Structural Investigation of Salicylaldimine and Naphthaldimine Derivatives. *Journal of Chemical Sciences* 121 (6), 989-1001.

- Bose, D. S., Jayalakshmi, B. J. (1999). Reagents for organic synthesis: Use of Organostannyl Oxides As Catalytic Neutral Agents in The Preparation of Nitriles from Primary Amides under Microwave Irradiation. *Journal of Organic Chemistry* 64 (5), 1713-1714.
- Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J., Flavian, S. (1964). Topochemistry. Part VI. Experiments on photochromy and thermochromy of crystalline anils of salicylaldehydes. *Journal of the Chemical Society* 2041–2051.
- Corsaro, A.; Chiacchio, U.; Pistara, V. ve Romeo, G. (2004). Microwave-assisted chemistry of carbohydrates. *Current Organic Chemistry* 8(6), 511-538.
- CS ChemOffice Pro for Microsoft Windows.
- Demircio lu, Z., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O. (2014a). Theoretical and experimental investigation of (E)-2-([3,4-dimethylphenyl]imino)methyl)-3-methoxyphenol: Enol-keto tautomerism, spectroscopic properties, NLO, NBO and NPA analysis. *Journal of Molecular Structure* 1065-1066, 210–222.
- Demircio lu, Z., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O. (2014b). Experimental (X-ray, FT-IR and UV-vis spectra) and Theoretical Methods (DFT study) of (E)-3-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 128, 748–758.
- Devaraj, S., Tsui, Y., Chiang, C., Yen, Y. (2012). A New Dual Functional Sensor: Highly Selective Colorimetric Chemosensor for Fe³⁺ and Fluorescent Sensor for Mg²⁺. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 96, 594–599.
- Dürr, H. ve Bouas-Laurent, H. (1990). *Photochromism: Molecular and Systems* (Amsterdam: Elsevier).
- Eshtiagh-Hosseini, H., Beyramabadi, S. A., Morsali, A., Mirzaei, M., Chegini, H., Elahi, M., Naseri, M. A. (2014). Synthesis, Characterization and Intramolecular Proton Transfer of 3,30-dihydroxy-4,40-[5-methyl-1,3-phenylenebis(nitrilomethylidyne)]-bis-phenol. *Journal of Molecular Structure* 1072, 187–194.
- Gaussian 09, (2009). Revision B.01. M.J. Frisch. G.W. Trucks. H.B. Schlegel. G.E. Scuseria. M.A. Robb. J.R. Cheeseman. G. Scalmani. V. Barone. B. Mennucci. G.A. Petersson. H. Nakatsuji. M. Caricato. X. Li. H.P. Hratchian. A.F. Izmaylov. J. Bloino. G. Zheng. J.L. Sonnenberg. M. Hada. M. Ehara. K. Toyota. R. Fukuda. J. Hasegawa. M. Ishida. T. Nakajima. Y. Honda. O. Kitao. H. Nakai. T. Vreven. J.A. Montgomery Jr. J.E. Peralta. F. Ogliaro. M. Bearpark. J.J. Heyd. E. Brothers. K.N. Kudin. V.N. Staroverov. R. Kobayashi. J. Normand. K. Raghavachari. A. Rendell. J.C. Burant. S.S. Iyengar. J. Tomasi. M. Cossi. N. Rega. J.M. Millam. M. Klene. J.E. Knox. J.B. Cross. V. Bakken. C. Adamo. J. Jaramillo. R. Gomperts. R.E. Stratmann. O. Yazyev. A.J. Austin. R. Cammi. C. Pomelli. J.W. Ochterski. R.L. Martin. K. Morokuma. V.G. Zakrzewski. G.A. Voth. P. Salvador. J.J. Dannenberg. S. Dapprich. A.D. Daniels. O. Farkas. J.B. Foresman. J.V. Ortiz. J. Cioslowski. D.J. Fox. Gaussian Inc., Wallingford. CT.
- Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Roussel, J. (1986). The use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis. *Tetrahedron Letters* 27 (3), 279-282.
- Giguere, R. J., Bray, T. L., Duncan, S. M., Majetich, G. (1986). Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Letters* 27 (41), 4945-4598.
- Hadjoudis, E. (1981). Photochromism and Thermochromism of N-salicylideneanilines and N-salicylideneaminopyridines. *Journal of Photochemistry* 17, 355-363.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Mavridis, I. M. (1987). Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in the Solid State and in Rigid Glasses. *Tetrahedron* 43, 1345-1360.
- Hayvalı, Z., Hayvalı M., Kılıç, Z., Hökelek, T. and Weber, E. (2003). New Benzo-15-Crown-5 Ethers Featuring Salicylic Schiff Base Substitutions–Synthesis, Complexes and Structural Study. *Journal of Inclusion*

- Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 45: 285–294.
- Higelin, D. ve Sixl, H. (1983). Spectroscopic Studies of The Photochromism of N-Salicylideneaniline Mixed Crystals and Glasses. *Chemical Physics* 77, 391-400.
- Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z. ve Kılıç, Z. (1995). Schiff bases and their complexes with metal ions. I. 2-Hydroxy-N-n-propyl-1-naphthaldimine (1) and Bis(2-hydroxy-kO-N-n-propyl-1-naphthaldiminato-kN)nickel(II) (2). *Acta Crystallographica Section C* C51, 880-884.
- Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, ., Özgüç, B., Kılıç, Z. (2004). 1,3-[Bis(N-2-oxyphenylsalicylydene)]propane. *Acta Crystallographica Section C* C60, 803-805.
- https://www.organicdivision.org/orig/organic_soevents.html.
- Jayabharathi, J., Thanikachalam, V., Vennila, M., Jayamoorthy, K. (2012). Physico-chemical Studies of New Luminescent Chemosensor for Cu²⁺. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 96, 677–683.
- Kessisoglu, D. P., Raptopoulou, C. P., Bakalbassis, E. G., Terzis, A. ve Mrozinski, J. (1992). Molybdenum(VI)-Copper(II) Schiff-Base Complexes Having Cu₂Mo₂O₄ Cubane-like Cores. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of [Cu₂Mo₂O₄(SALADHP)₂(MeO)₂. 2CH₃CN]n [H₃SALADHP = 1,3-Dihydroxy-2-methyl-2-(salicylideneamino)propane]. *Inorganic Chemistry* 31, 4339-4345.
- Kim, S., Noh, J. Y., Kim, K. Y., Kim, J. H., Kang, H. K., Nam, S., Kim, S. H., Park, S., Kim, C. ve Kim, J. (2012). Salicylimine-Based Fluorescent Chemosensor for Aluminum Ions and Application to Bioimaging. *Inorganic Chemistry* 51, 3597–3602.
- Lamiri, M., Bougrin, K., Daou, B., Souflaoui, M., Nicolas, E., Giralt, E. (2006). Microwaves assisted solvent free regiospecific synthesis of 5-alkylidene and 5-arylidene hydantoin. *Synthetic Communications* 36, 1575–1584.
- Layer, R.W. (1963). The chemistry of imines. *Chemical Reviews* 63, 489–510.
- Lidström, P., Tiemey, J., Wathey, B. ve Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis-a review. *Tetrahedron* 57, 9225-9283.
- Loupy, A., Petit, A., Hamelin, I., Texier-Boullet, F., Jacquault, P., Mathe, D. (1998). New solvent free organic synthesis using focused microwaves. *Synthesis* 1213–1234.
- Ogawa, K., Harada, J. (2003). Aggregation controlled proton tautomerization in salicylideneanilines. *Journal of Molecular Structure* 647, 211–216.
- Ohshima, A., Momotake, A., Arai, T. (2004). Photochromism, Thermochromism, and Solvatochromism of Naphthalene-based Analogues of Salicylideneaniline in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 473–479.
- Pandey, A., Dewangan D., Verma, S., Mishra, A., Dubey, R. D. (2011). Synthesis of Schiff bases of 2-amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazole and Its Analgesic, Anti-Inflammatory, Anti-Bacterial and Anti-Tubercular Activity. *International Journal of ChemTech Research* 3(1), 178-184.
- Panneerselvam, P., Reddy, R. S., Murali, K., ve Kumar, N. R. (2010). Synthesis, Analgesic, Anti-inflammatory and Antimicrobial Activities of Some Novel Schiff's Bases of 5-substituted Isatin. *Der Pharma Chemica* 2(1), 28-37.
- Percino, M. J., Cerón, M., Castro, M. E., Ramírez, R., Soriano, G., Chapela, V. M. (2015). (E)-2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenylarsonic acid Schiff base: Synthesis, Characterization and Theoretical Studies. *Journal of Molecular Structure* 1081, 193–200.
- Schiff, H. (1869). Untersuchungen über salicinderivate. *Annalen der Chemie* 150, 193-200.
- Schwartz, J. B. (2000). *Optimization Techniques in Pharmaceutical Formulation and Processing in Banker*. 4th Ed. Modern Pharmaceutics, Marcel Dekker, New York, 803-828.

- Sharma, V., Mehta D. K., Bala S., Das R. (2013). A review on biologically active Schiff base derivatives. *International Journal of Universal Pharmacy and Bio Sciences* 2(4), 241-257.
- Sen, S., De, B., Panday, L., Easwari, T. S., Nagarajan, A. S. (2010). Pharmacological Study of Some Newly Synthesized Furan Derivatives. *Der Pharma Chemica* 2(3), 74-82.
- Sıdır, Y. G., Sıdır, I., Berber, H., Türko lu, G. (2014). Solvatochromic Behavior and Electronic Structure of Some Symmetric 2-Aminophenol Schiff Base Derivatives. *Journal of Molecular Liquids* 199, 57–66.
- Somani, R., Pawar, S., Nikam, S., Shirodkar, P., Kadam, V. (2010). Microwave Assisted Synthesis and Antimicrobial Activity of Some Schiff's Bases. *International Journal of ChemTech Research* 2 (2), 860-864.
- Sprung, M. M. (1940). A summary of The Reaction of Aldehydes with Amines. *Chemical Reviews* 26, 297–334.
- Taggi, A. E., Hafez, A. M., Wack, H., Young, B., Ferraris, D., Lectka, T. (2002). The Development of The First Catalyzed Reaction of Ketenes and Imines: Catalytic, Asymmetric Synthesis of β -Lactams. *Journal of the American Chemical Society* 124, 6626–6635.
- Varma, R. S. (1999). Solvent Free Organic Syntheses using Supported Reagent and Microwave rradiation. *Green Chemistry* 1, 43–55.
- Yang, L., Zhu, W., Fang, M., Zhang, Q., Li, C. (2013). A New Carbazole-Based Schiff-Base As Fluorescentchemosensor for Selective Detection of Fe^{3+} and Cu^{2+} . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 109, 186–192.
- Yang, Z., Sun, P. (2006). *Compare of Three Ways of Synthesis of Simple Schiff Base*. Molbank M514, 1-3.
- Yang, H., Sun, W., Li, Z. ve Wang, L. (2002). Solvent-free Syntheses of Salicylaldimines Assisted by Microwave Irradiation. *Synthetic Communications* 32 (15), 2395–2402.
- Ye, H., Ge, F., Zhou, Y., Liu, J., Zhao, B. (2013). A new Schiff base fluorescent probe for imaging Cu^{2+} in living cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 112, 132–138.
- Yıldız, M., Karpuz, Ö., Zeyrek, C. T., Boyacioglu, B., Dal, H., Demir, N., Yıldırım, N., Unver, H. (2015). Synthesis, Biological Activity, DNA Binding and Anion Sensors, Molecular Structure and Quantum Chemical Studies of A Novel Bidentate Schiff Base Derived from 3,5-bis(trifluoromethyl)aniline and salicylaldehyde. *Journal of Molecular Structure* 1094,148-160.
- Zhao, J., Zhao, B., Liu, J., Xu, W. ve Wang, Z. (2001). Spectroscopy study on the photochromism of Schiff bases N,N-bis(salicylidene)-1,2-diaminoethane and N,N-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine. *Spectrochimica Acta A* 57 (1), 149-154.