



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**HETEROSİKLİK AMİNOTİYOFEN İÇEREN BİS İMİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans

GÖKÇE YÜKSEL

Çorum - 2023

**HETEROSİKLİK AMİNOTİYOFEN İÇEREN BİS İMİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

GÖKÇE YÜKSEL

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Naki ÇOLAK

Çorum 2023

Gökçe Yüksel tarafından hazırlanan “Heterosiklik Aminotiyofen İçeren Bis İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması .../.../..... tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans/Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan ÖZBEK

.....

Prof. Dr. Naki ÇOLAK

.....

Doç. Dr. Sinan BAŞÇEKEN

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../.....tarih ve sayılı kararı ile Gökçe YÜKSEL'in Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Gökçe YÜKSEL

HETEROSİKLIK AMİNOTİYOFEN İÇEREN BIS İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gökçe YÜKSEL

ORCID: 0009-0001-4842-3542

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2023

ÖZET

Aminotiyofen bileşikleri, kimyasal yapısı gereği tiyofen türevlerinin önemli bir üyesidir. Bu bileşiklerin ilk sentezinden bu yana kimyasal sentez yöntemleri ve çeşitli özellikleri konusunda yapılan araştırmalar birçok bilimsel ve endüstriyel uygulamaya olanak sağlamıştır.

Schiff bazları, keton ya da aldehit türevi bileşikler ile amin bileşiklerinin tepkimesi sonucu oluşmaktadır. Schiff bazlarının yapısal ve biyolojik özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyası açısından önemli bir yere sahiptir. Bu bileşikler boya, ilaç, plastik sanayii gibi pek çok sanayii dalında ve tıpta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Son yıllarda en çok araştırılan ve üzerinde çalışılan bileşiklerdendir.

Bu çalışmadaki amacımız literatüre yeni ve orijinal bileşikler kazandırmak ve kimyasal yapılarını karakterize etmektir. Çalışmamız iki aşamada gerçekleşmektedir. Çalışmanın ilk aşamasında çıkış maddesi olarak yedi adet keton türevi bileşiklerinin malononitril veya türevleri ile kükürt eşliğinde etkileştirilmesi sonucu Gewald yöntemiyle 2-aminotiyofen grubu içeren literatürde bilinen sekiz adet bileşik (ter-butil 2-amino-3-siyano-4,7-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(5H)-karboksilat **(1a)**, 2-amino-4,7-dihidro-5H-tiyeno[2,3-c]piran-3-karbonitril **(1b)**, 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril **(1c)**, metil 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilate **(1d)**, 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofene-3-karbonitrile **(1e)**, etil 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofene-3-karboksilat **(1f)**, 2-amino-6-etil-

4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (**1g**), 2-amino-4-etil-5-metiltiyofen-3-karbonitril (**1h**) sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise elde edilen 2-aminotiyofen türevi bileşiklerin tereftalaldehit ile tepkimesi sonucu toplamda 8 adet yeni bis imin bileşikleri (di-tert-butil((1,4-fenilenebis(metanilliden))bis(azaniliden))bis(3-siyano-4,7-dihidro-2,3-c]piridin-6(5H)-karboksilat) (**2a**), ((1,4-fenilenbis(metaniliden))bis(azanillidene))bis(4,7-dihidro-5H-tiyeno[2,3-c]piran-3-karbonitril) (**2b**), ((1,4-fenilenbis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril) (**2c**), dimetil ((1,4-fenilenebis(metaniliden))bis(azanillidene))bis(6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat) (**2d**), ((1,4-fenilenbis(metaniliden))bis(azaniliden))bis(5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo-[b]tiyofen-3-karbonitril) (**2e**), dietil ((1,4-fenilenebis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo-[b]tiyofene-3-karboksilat) (**2f**), ((1,4-fenilenbis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo-[b]tiyofen-3-karbonitril) (**2g**), ((1,4-fenilenebis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(4-etil-5-metiltiyofen-3-karbonitril) (**2h**) sentezlenmiştir. Elde edilen bu yeni ve orijinal bileşiklerin kimyasal yapıları FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi), ¹H-NMR ve ¹³C-APT (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlemiş olduğumuz bileşiklerden ((1,4-fenilenbis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril) (**2c**), ((1,4-fenilenbis(metaniliden))bis(azaniliden))bis(5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril) (**2e**) ve ((1,4-fenilenbis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo-[b]tiyofen-3-karbonitril) (**2g**) bileşiklerinin kütle spektrumları da incelenmiştir. Çalışma başarı ile tamamlanmış olup bileşiklerin kimyasal yapıları ile spektroskopik yöntemler sonucu elde edilen veriler birbirleriyle uyumlu çıkmıştır.

Anahtar Kavramlar: Bis-imin, Tiyofen, Schiff bazı, NMR

Bilim Kodu: 20114

**BIS IMINE COMPOUNDS CONTAINING HETEROCYCLIC AMINOTHIOPHENE
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION**

Gökçe YÜKSEL

ORCID: 0009-0001-4842-3542

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE EDUCATION INSTITUTE

Master's Thesis

August 2023

ABSTRACT

Aminothiophene compounds are important members of thiophene derivatives due to their chemical structure. Since the first synthesis of these compounds, research on chemical synthesis methods and their various properties has enabled many scientific and industrial applications.

Schiff bases are formed as a result of the reaction of ketone or aldehyde derivative compounds and amine compounds. Schiff bases have an important place in coordination chemistry due to their structural and biological properties. These compounds are used in many fields such as paint, pharmaceutical, plastic industry and medicine. It is one of the most researched and studied compounds in recent years.

Our aim in this study is to introduce new and original compounds to the literature and characterize their chemical structures. Our work takes place in two stages. In the first stage of the study, as a result of the interaction of seven ketone derivative compounds with malononitrile or its derivatives in the presence of sulfur, eight compounds known in the literature containing 2-aminothiophene groups (tert-butyl 2-amino-3-cyano-4,7-dihydrothieno[2] were produced by the Gewald method. ,3-c]pyridine-6(5H)-carboxylate **(1a)**, 2-amino-4,7-dihydro-5H-thieno[2,3-c]pyran-3-carbonitrile **(1b)**, 2-amino- 6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carbonitrile **(1c)**, methyl 2-amino-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2, 3-c]pyridine-3-carboxylate **(1d)**, 2-amino-5,5,7,7-tetramethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carbonitrile **(1e)**, ethyl 2 -amino-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carboxylate **(1f)**, 2-amino-6-ethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene- 3-carbonitrile **(1g)**, 2-amino-4-ethyl-5-methylthiophene-3-

carbonitrile (**1h**) were synthesized. In the second stage of the study, as a result of the reaction of the obtained 2-aminothiophene derivative compounds with terephthalaldehyde, a total of 8 new bis imine compounds (di-tert-butyl((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanilidene))bis(3-cyano-4,7-dihydrothieno[2,3-c]pyridine-6(5H)-carboxylate) (**2a**), ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanillidene))bis(4,7-dihydro-5H-thieno[2,3-c]pyran-3-carbonitrile) (**2b**), ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanylidene))bis(6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno [2,3-c]pyridine-3-carbonitrile) (**2c**), dimethyl ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanillidene))bis(6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carboxylate) (**2d**), ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanilidene))bis(5,5,7,7-tetramethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-[b]thiophene-3-carbonitrile) (**2e**), diethyl ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanylidene))bis(6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-[b]thiophene-3-carboxylate) (**2f**), ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanylidene))bis(6-ethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-[b]thiophene-3-carbonitrile) (**2g**), ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanylidene))bis(4-ethyl-5-methylthiophene-3-carbonitrile) (**2h**) were synthesized. The chemical structures of these new and original compounds were elucidated using FT-IR (Fourier Transform Infrared), ¹H-NMR and ¹³C-APT (Nuclear Magnetic Resonance) spectroscopic methods. Additionally, one of the compounds we synthesized ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanylidene))bis(6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carbonitrile) (**2c**), ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanilidene))bis(5,5,7,7-tetramethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carbonitrile) (**2e**) and ((1,4-phenylenebis(methanylidene))bis(azanylidene))bis(6-ethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-[b]thiophene-3-carbonitrile) (**2g**) has been examined. The study was completed successfully and the chemical structures of the compounds and the data obtained as a result of spectroscopic methods were compatible with each other.

Key Terms: Bis-imine, Thiophene, Schiff base, NMR

Science Code: 20114

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca eşsiz bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her zaman ve her konuda yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Naki ÇOLAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında her zaman desteğini gördüğüm ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Dr. Gülnihal ERTEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan canım annem Meryem YÜKSEL ve canım ablam Biyolog Sezen YÜKSEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan ve çalışmalarım boyunca desteğini eksik etmeyen değerli arkadaşım Sema GENÇCAN ERMİŞ'e teşekkür ederim.

Gökçe YÜKSEL

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|-------------------------------|-------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | vi |
| TEŞEKKÜR..... | viii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| TABLolar DİZİNİ..... | xi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xv |
| GİRİŞ..... | 1 |

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİ

| | |
|--|----|
| 1.1. Tiyofen..... | 2 |
| 1.1.1. Tiyofenin kimyasal yapısı | 2 |
| 1.1.2. Tiyofenin elde edilişi..... | 2 |
| 1.1.3. Tiyofenin reaksiyonları..... | 5 |
| 1.1.4. Tiyofenin kullanım alanları ve önemi | 9 |
| 1.1.5. Aminotiyofenin özellikleri | 9 |
| 1.1.6. Gewald yöntemi ile aminotiyofen sentezi | 10 |
| 1.1.7. Aminotiyofen bileşiklerinin sentezi için yöntemler..... | 10 |
| 1.2. Schiff Bazları..... | 15 |
| 1.2.1. Schiff bazları ve genel özellikleri..... | 15 |
| 1.2.2. Schiff bazlarının sentezi..... | 16 |
| 1.2.3. Schiff bazlarının adlandırılması..... | 17 |

| | |
|--|----|
| 1.2.4. Schiff bazlarının reaksiyonları | 18 |
| 1.2.5. Schiff bazlarının sınıflandırılması..... | 19 |
| 1.2.6. Schiff bazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri..... | 21 |
| 1.2.7. Schiff bazlarının önemi..... | 22 |
| 1.3. Kaynak Taraması..... | 22 |

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

| | |
|--|-----------|
| 2.1. Kullanılan Kimyasallar | 26 |
| 2.2. Kullanılan Cihazlar..... | 26 |
| 2.3. Deneysel Kısım | 26 |
| 2.3.1. Amin bileşiklerinin hazırlanması (Genel yöntem)..... | 26 |
| 2.3.2. İmin bileşiklerinin hazırlanması (Genel yöntem) | 31 |
| SONUÇ VE YORUM..... | 48 |
| KAYNAKLAR | 49 |
| EKLER | 56 |
| EK-1.İmin bileşiklerinin spektrumları..... | 54 |
| ÖZGEÇMİŞ | |

TABLULAR DİZİNİ

| Tablo | Sayfa |
|---|-----------|
| Tablo 2.1. Sentezlenen imin bileşiklerinin spektrum değerleri..... | 44 |



ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekil | Sayfa |
|--|-------|
| Şekil 1.1. Tiyofenin yapısı | 2 |
| Şekil 1.2. Paal-Knorr reaksiyonu..... | 3 |
| Şekil 1.3. Hinsberg reaksiyonu | 3 |
| Şekil 1.4. N-bütan ve sülfürün tepkimesinden tiyofen sentezi | 4 |
| Şekil 1.5. 2-Büten ve sülfürden tiyofen sentezi..... | 4 |
| Şekil 1.6. Asetilen ve hidrojen sülfürden tiyofen eldesi | 4 |
| Şekil 1.7. Difosfor trisülfür yardımıyla tiyofen sentezi..... | 4 |
| Şekil 1.8. Tiyofenin Mannich reaksiyonu..... | 5 |
| Şekil 1.9. Tiyofenin halojelenme tepkimesi..... | 6 |
| Şekil 1.10. CH ₂ O ile tiyofenin polimer oluşturma tepkimesi..... | 6 |
| Şekil 1.11. Aseton ile tiyofenin dimer ve trimer oluşturma tepkimesi | 7 |
| Şekil 1.12. Tiyofen halkasının nitrolanma tepkimesi..... | 7 |
| Şekil 1.13. Tiyofenin sülfolanma tepkimesi | 8 |
| Şekil 1.14. Tiyofenin açillenme tepkimesi | 8 |
| Şekil 1.15. Tiyofenin AlCl ₃ varlığında açillenme tepkimesi | 9 |
| Şekil 1.16. Aminotiyofen bileşiğinin yapısı | 9 |
| Şekil 1.17. Gewald reaksiyonu..... | 10 |
| Şekil 1.18. 1,4-ditiyon-2,5-diolden aminotiyofen oluşum tepkimesi | 10 |
| Şekil 1.19. Aldehit türevlerinden aminotiyofen türevleri sentez tepkimesi | 11 |
| Şekil 1.20. Oksonoat ile aminotiyofen sentez tepkimesi | 11 |
| Şekil 1.21. Sikloheksanondan aminotiyofen sentez tepkimesi | 12 |
| Şekil 1.22. Nitrotiyofenin indirgenmesiyle 2-aminotiyofen oluşum tepkimesi | 12 |
| Şekil 1.23. Hidroksil amidden amin grubu sentez tepkimesi | 12 |
| Şekil 1.24. 2-aminotiyofen türevi sentez tepkimesi | 13 |

| Şekil | Sayfa |
|---|--------------|
| Şekil 1.25. 4-alkilamino-2-aminotiyofen-3-karbonitril türevleri sentez tepkimesi..... | 13 |
| Şekil 1.26. Aminotiyofenlerin sentez tepkimeleri | 14 |
| Şekil 1.27. Suzuki reaksiyonu ile tiyofen sentez tepkimesi | 14 |
| Şekil 1.28. Schiff bazlarının oluşumu | 15 |
| Şekil 1.29. Schiff bazı 1.basamak oluşum mekanizması..... | 16 |
| Şekil 1.30. Schiff bazı 2.basamak oluşum mekanizması..... | 17 |
| Şekil 1.31. Sekonder amin sentezi..... | 18 |
| Şekil 1.32. İkincil amin sentezi | 18 |
| Şekil 1.33. Wolf-Kishner indirgenmesi..... | 18 |
| Şekil 1.34. İmin bileşiklerinin hidroliz reaksiyonu | 19 |
| Şekil 1.35. Primer aminin tepkimesiyle elde edilen iminler | 19 |
| Şekil 1.36. Anilin tepkimesiyle elde edilen iminler yani aniller..... | 19 |
| Şekil 1.37. Hidrazinin tepkimesiyle elde edilen iminler yani hidrazon sentezi | 19 |
| Şekil 1.38. Hidrazinin tepkimesiyle elde edilen iminler yani azin sentezi | 20 |
| Şekil 1.39. Aminoasitlerin tepkimesiyle elde edilen iminler..... | 20 |
| Şekil 1.40. Sübstitüe aromatik aminlerin tepkimesiyle elde edilen iminler | 20 |
| Şekil 1.41. Diaminlerin tepkimesiyle elde edilen iminler..... | 20 |
| Şekil 1.42. Hidroksil aminin tepkimesiyle elde edilen iminler yani oksiminler..... | 20 |
| Şekil 2.1. Amin bileşiklerinin genel oluşum reaksiyonu | 26 |
| Şekil 2.2. 1a bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 27 |
| Şekil 2.3. 1b bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 28 |
| Şekil 2.4. 1c bileşiğinin oluşum reaksiyonu | 28 |
| Şekil 2.5. 1d bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 29 |
| Şekil 2.6. 1e bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 29 |
| Şekil 2.7. 1f bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 30 |
| Şekil 2.8. 1g bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 30 |

| Şekil | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 2.9. 1h bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 31 |
| Şekil 2.10. İmin bileşiklerinin genel oluşum reaksiyonu..... | 32 |
| Şekil 2.11. 2a bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 33 |
| Şekil 2.12. 2b bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 34 |
| Şekil 2.13. 2c bileşiğinin oluşum reaksiyonu | 35 |
| Şekil 2.14. 2c bileşiğine ait kütle spektrumuna göre molekül bölünmeleri | 36 |
| Şekil 2.15. 2d bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 37 |
| Şekil 2.16. 2e bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 38 |
| Şekil 2.17. 2e bileşiğine ait kütle spektrumuna göre molekül bölünmeleri..... | 39 |
| Şekil 2.18. 2f bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 40 |
| Şekil 2.19. 2g bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 41 |
| Şekil 2.20. 2g bileşiğine ait kütle spektrumuna göre molekül bölünmeleri..... | 42 |
| Şekil 2.21. 2h bileşiğinin oluşum reaksiyonu..... | 43 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|----------|---------|
| σ | Sigma |
| α | Alfa |
| β | Beta |
| X | Halojen |

Kısaltmalar

| | |
|------------------------|---|
| ^{13}C -APT | ^{13}C -APT (Attached Proton Test) |
| CDCl_3 | Döterokloroform |
| DMF | Dimetilformamit |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared Spektroskopisi |
| ^1H -NMR | ^1H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi |
| Ph | Fenil |
| Me | Metil |
| Ar | Aromatik Grup |
| Et_2NH | Dietilamin |
| EtOH | Etanol |
| MA | Molekül Kütlesi |
| K.N. | Kaynama Noktası |
| E.N. | Erime Noktası |
| ppm | Milyonda bir (parts per million) |

GİRİŞ

Halkalı yapıya sahip bileşiklerde karbon atomlarından en az bir tanesi S, O ve N gibi farklı bir atom içeren bileşiklere heterohalkalı bileşikler denilmektedir. Heterohalkalı bileşiklerin önemli bir grubu heteroaromatik bileşikler olarak adlandırılmaktadır. Beş üyeli heteroaromatik bileşikler biri de yapısında kükürt bulunan tiyofendir. Tiyofenden elde edilen 2-aminotiyofenin birçok uygulama ve kullanım alanı bulunmaktadır (Luo vd., 2015).

İmin grubu içeren bileşikler ilk kez Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Bu bileşikler kuvvetli ligand olarak kullanılmaktadır ve koordinasyon kimyası açısından çok önemlidir. İmin bileşiklerine aynı zamanda Schiff bazları da denilmektedir. İmin bileşiklerinin yapısında karbon ve azot arasında çift bağ (CH=N) bulunmaktadır. İmin bileşikleri kimya ve biyoloji açısından önemli bileşiklerdir ve birçok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle çok sık çalışılan bileşiklerdendir. Özellikle tiyofenden elde edilen Schiff bazları biyolojik aktivite göstermektedir (Yıldız, 2017).

Bu çalışmada, öncelikle keton bileşiklerinden Gewald yöntemi ile 2-aminotiyofen türevleri bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşikler tereftaldehit ile tepkimeye konularak yeni bisimin bileşikleri elde edilmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİ

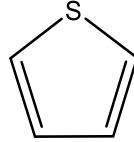
1.1. Tiyofen

Taş kömürü katranından benzen elde edilirken yabancı bir maddeye rastlanılmıştır. Victor Meyer bu maddenin yapısını aydınlatarak tiyofen adını vermiştir. Tiyofen, renksiz, bazik özellik göstermeyen, polar olmadığı için suda çözünmeyen, benzen kokusunda olan bir çözücüdür. C_4H_4S kapalı molekül formülüne sahiptir. MA 84,14 g/mol olup K.N. 84 °C ve E.N. -38 °C 'dir (İkizler, 1984).

Tiyofen, ısıtılı kükürt anlamına gelen Yunanca theion ve phaino kelimelerinin birleşiminden gelmektedir (Mishra, Jha, Kumar ve Tomer, 2011). Tiyofen aromatik yapıya sahip olmakla birlikte düzlemseldir (Sainsbury, 2001).

1.1.1. Tiyofenin kimyasal yapısı

Tiyofen 5 üyeli aromatik heterosiklik bir bileşiktir. Tiyofenin halka atomları eş düzlemsel yapıdadır.



Şekil 1.1. Tiyofenin yapısı

Deneysel olarak hesaplanan rezonans enerji değeri 120 kJ/mol'dür. Tiyofen; pirol ve benzenden az, furandan fazla aromatikliğe sahiptir. Asitlere karşı tiyofen, pirol ve furandan az aktivite göstermektedir (Sainsbury, 2001; Uslu, 2012). Tiyofenin rezonans yapısına bakıldığında ikinci karbonlardaki elektron yoğunluğu üçüncü karbonlardakinden fazladır (Vatansever, 2013).

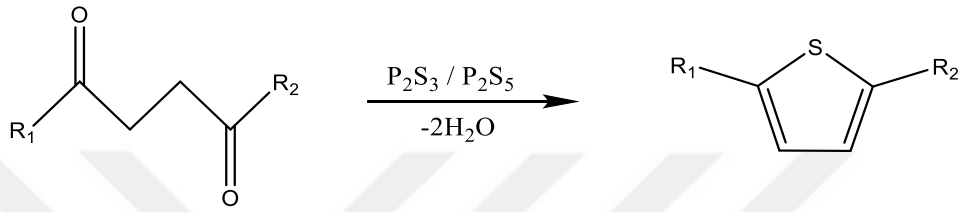
1.1.2. Tiyofenin elde edilişi

Asetilenlerin, alkanların ve alkenlerin H_2S (dihidrojen sülfür) ya da S (kükürt) ile ısıtılmasıyla endüstriyel ölçekli tiyofen eldesi yöntemleri vardır. Katı haldeki $C_4H_4Na_2O_4$ (sodyum

süksinat), katı haldeki P_2S_3 (difosfor trisülür) ve P_2S_5 (difosfor pentasülür) ile ısıtılmasıyla laboratuvar ortamında da tiyofen eldesi yapılmaktadır (Uslu, 2012).

Paal-Knorr yöntemi ile tiyofen eldesi

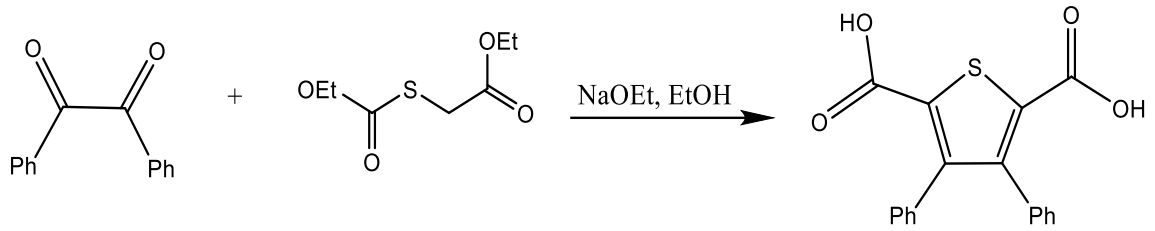
Fosfor trisülür veya fosfor pentasülür ile 1,4-dikarbonil bileşiklerinin reaksiyona sokulması ile tiyofen sentezi yapılabilmektedir (Eicher, Hauptmann ve Speicher, 2003).



Şekil 1.2. Paal-Knorr reaksiyonu

Hinsberg yöntemi ile tiyofen eldesi

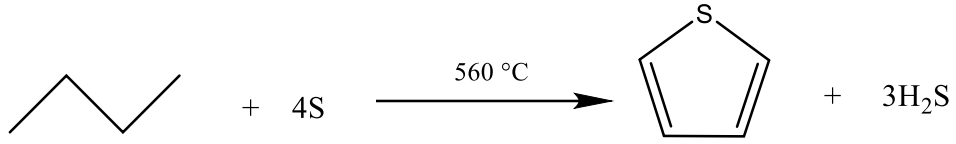
1,2-dikarbonil bileşiği, kükürt ile metilen grubunun komşu olduğu bileşiklere uygun bazla ısıtılarak tiyofen elde edilmektedir (Gürleyen Demirtopuz, 2004).



Şekil 1.3. Hinsberg reaksiyonu

Endüstriyel ölçekli tiyofen eldesi

Yüksek sıcaklıkta n-bütan ve sülfürün tepkimesi ile tiyofen sentezlenebilir.



Şekil 1.4. N-bütan ve sülfürün tepkimesinden tiyofen sentezi

Yüksek sıcaklıkta 2-büten ve sülfürün tepkimesi ile tiyofen sentezlenebilir.



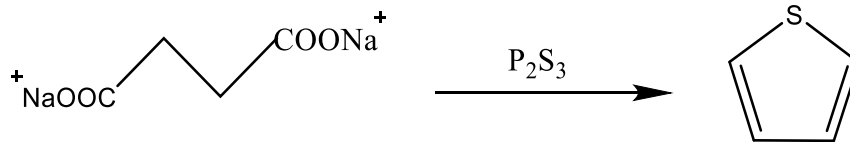
Şekil 1.5. 2-Büten ve sülfürden tiyofen sentezi

Yüksek sıcaklıkta (400 °C'de) asetilen ve hidrojen sülfür tepkimesi ile tiyofen sentezlenebilir.



Şekil 1.6. Asetilen ve hidrojen sülfürden tiyofen eldesi

Sodyum süksinatın difosfor trisülfürün ısıtılmasıyla tiyofen sentezlenebilir (Mishra *vd.* 2011).



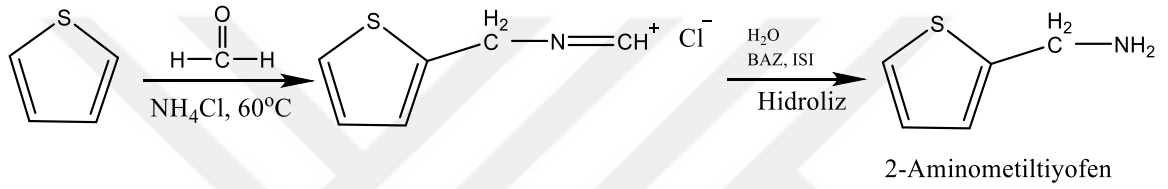
Şekil 1.7. Difosfor trisülfür yardımıyla tiyofen sentezi

1.1.3. Tiyofenin reaksiyonları

Tiyofen, furan ve pirol ile karşılaştırıldığında daha zayıf bir baz özelliği taşır. Buna rağmen kuvvetli ve zayıf asitlerle proton bağlama özelliğine sahiptir (Haitamu, 2016).

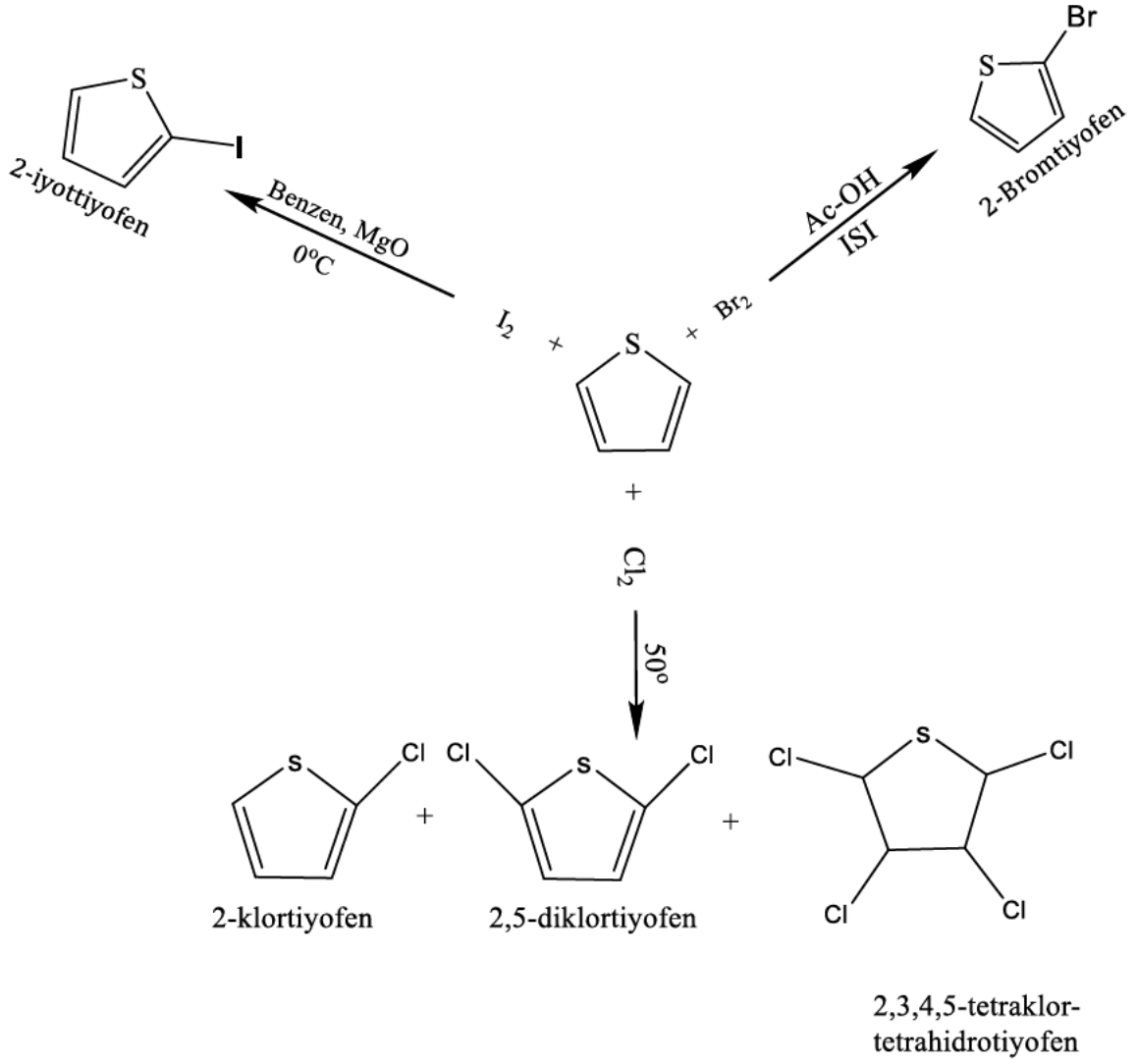
Tiyofenin alkillenme tepkimesi hızlı gerçekleşmektedir ve çeşitli konumlarda ve sayılarda alkil tiyofenler ve polimerler oluşmaktadır. Takibi zor olduğu için sentezlenmesi elverişli değildir (Haitamu, 2016; Uslu, 2012).

Formaldehitin %37 oranındaki çözeltisinde doymuş amonyum klorür ile 60 °C sıcaklığa kadar ısıtılır ve 2-formiminotiltiyofen hidroklorür bileşiği oluşmaktadır. Baz katalizli hidroliz ile 2-aminotiltiyofen bileşiği elde edilebilir (Haitamu, 2016).



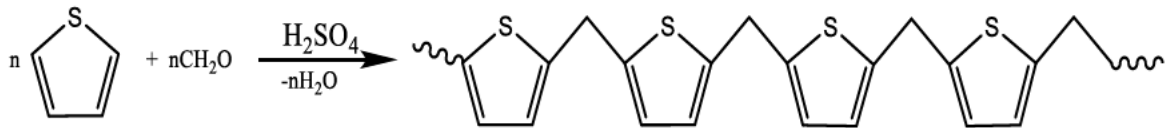
Şekil 1.8. Tiyofenin Mannich reaksiyonu

Tiyofen benzenden daha kolay halojenlenmektedir. Klor ile katalizörsüz, 50 °C sıcaklıkta 2-klorotiyofen; 2,5-diklorotiyofen ve tetraklor tetrahydrojentiyofen elde edilebilir. Bromu asetik asitte çözdürüp tiyofen ile ısıtılmasıyla 2-bromtiyofen elde edilebilir. Ayrıca iyotu benzende çözdürüp magnezyum oksit (MgO) eşliğinde ısıtılmasıyla 2-iyottiyofen elde edilebilir (Uslu, 2012).

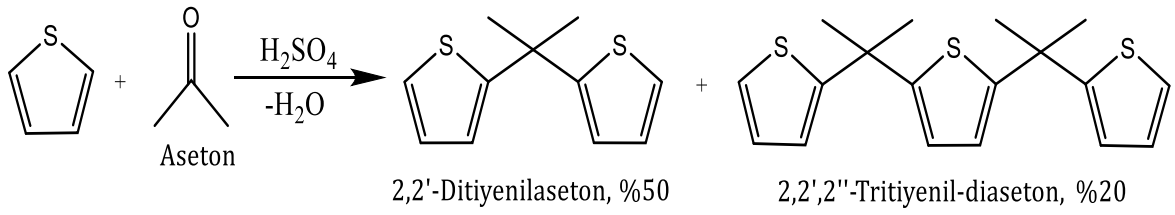


Şekil 1.9. Tiyofenin halojenlenme tepkimesi

Sülfürik asitli bir ortamda CH_2O (formaldehit) ile tiyofen polimer oluşturduğu gibi aynı koşullar altında $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (aseton) ile dimer ve trimer oluşturmaktadır (Uslu, 2012).

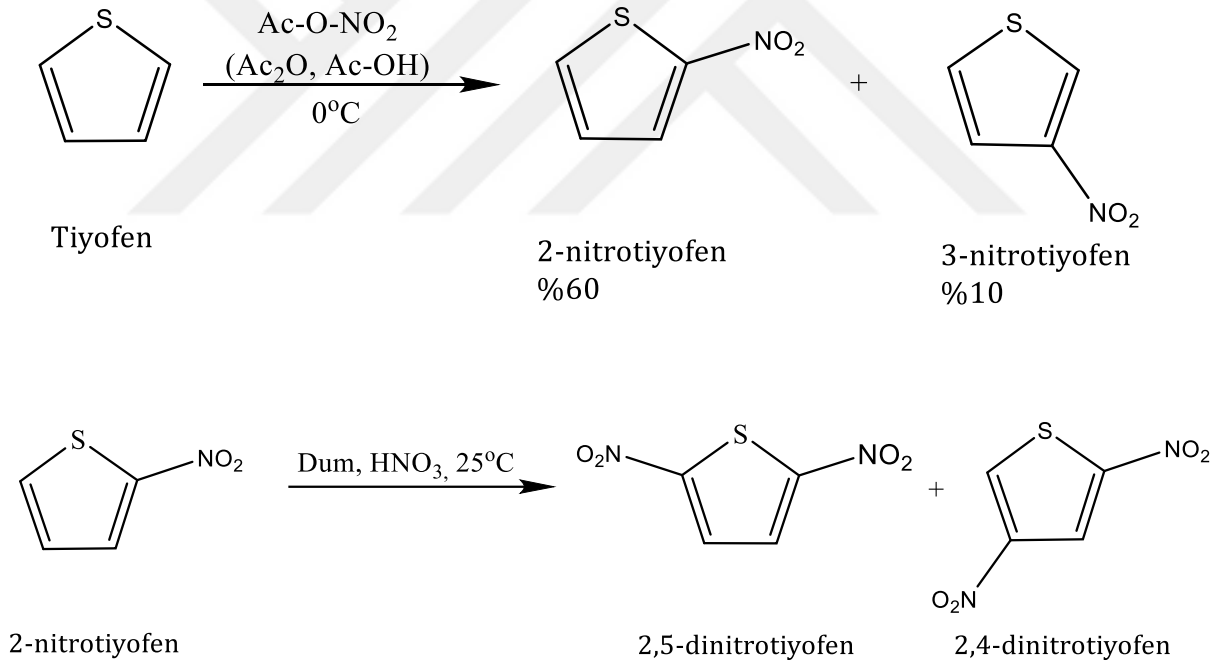


Şekil 1.10. CH_2O ile tiyofenin polimer oluşturma tepkimesi



Şekil 1.11. Aseton ile tiyofenin dimer ve trimer oluşturma tepkimesi

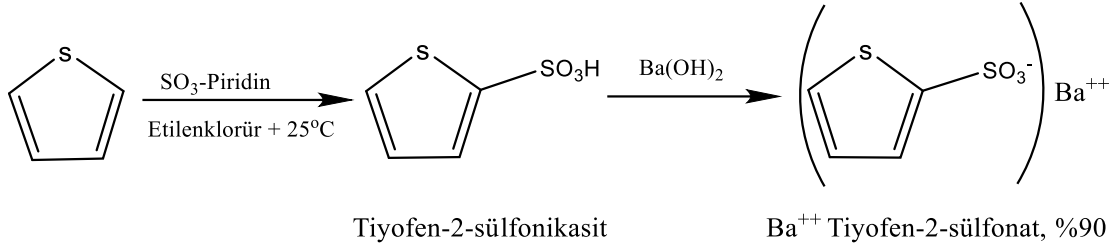
Tiyofen nitrik asit/ sülfürik asit ya da nitrik asit/ asetik asitin karışımları ile çok şiddetli reaksiyon vermekte ve patlama olmaktadır. Patlamanın sebebi çok az miktarda oluşan azot oksitler ile başlatılan katalitik bir reaksiyon olduğu düşünülmektedir. Seyreltilmiş HNO_3/CH_3COOH anhidrit karışımları ile tiyofenin nitro türevleri sentezlenebilir (Haitamu, 2016).



Şekil 1.12. Tiyofen halkasının nitrolanma tepkimesi

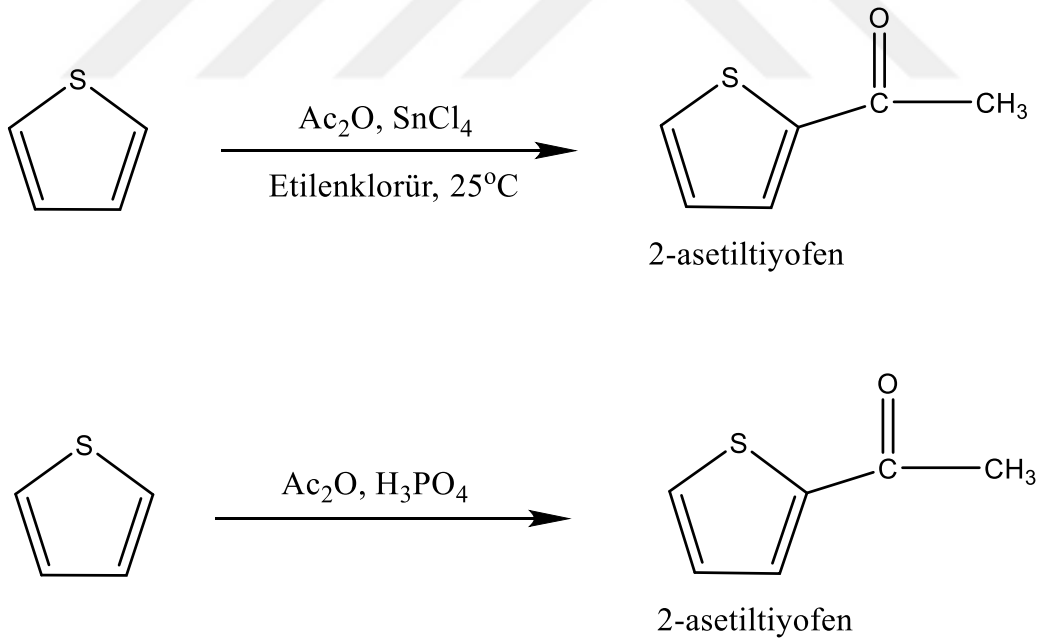
Sülfo grubu sülfürik asit ile oda koşullarında tiyofen halkasına rahatlıkla bağlanabilir. Bir yöntemde etilen klorürde çözülmüş SO_3 ve piridinle oda koşullarında gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucu az miktarda tiyofen-3-sülfonik asit oluşmaktadır (Haitamu, 2016). Başka bir yöntemde, klorsülfonik asitle sıcakta 2 yerinde klor sülfolanabilir ve reaksiyon %40

verimle gerçekleşmektedir. Bu yöntem sülfoklorürsülfonamit, hidrazit, ester gibi türevlerin hazırlanmasında kullanılabilir (Uslu, 2012).

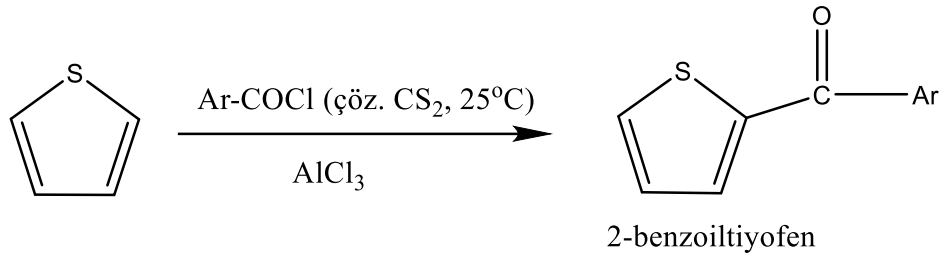


Şekil 1.13. Tiyofenin sülfolanma tepkimesi

Oda koşullarında etilen klorür çözücüsü içinde SnCl₄ ve asetanhidrit ile asetillendiğinde 2-asetiltiyofen elde edilmektedir ve %1den az 3-asetiltiyofen oluşmaktadır. Asit klorürü veya anhidritiyofende çözdürerek üzerine yavaş yavaş AlCl₃ eklenir. Fosforik asit elektrofilik katalizör eşliğinde 2-asetiltiyofen elde edilmektedir (Uslu, 2012).



Şekil 1.14. Tiyofenin açillenme tepkimesi



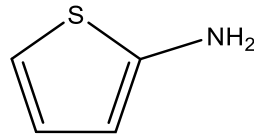
Şekil 1.15. Tiyofenin AlCl_3 varlığında açillenme tepkimesi

1.1.4. Tiyofenin kullanım alanları ve önemi

Organik kimyada en çok çalışılan ve kimyasal olarak kararlı olan heterosiklik halkalardan biri de tiyofendir (Barbarella, Melucci ve Sotgiu, 2005). Tiyofenler önemli ölçüde biyolojik aktivite göstermektedir. Antimikrobiyal, antiviral, analjezik, antikanser ve anti-enflamatuar özelliği göstermektedir (Isloor, Kalluraya ve Pai, 2010; Bondock, Fadaly ve Metwally, 2010). Tiyofen ve türevleri, teknolojiye yaygın olarak kullanılmaktadır. Boya kimyasında, ilaç sanayisinde, teknik cihazlarda, elektrokatalizde, biyosensörlerde, bataryalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Dadakdeniz, 2007). Ayrıca direnç kazanmış patojenlerin etkilerini en aza indirmek ya da tamamen yok etmek için yeni ilaçların üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde bu özelliklerinden dolayı tiyofen ve türevi bileşiklerin sentezi büyük öneme sahiptir (Altundaş, Sarı, Çolak ve Öğütücü, 2010).

1.1.5. Aminotiyofenin özellikleri

Metabolizma içerisinde direnç kazanmış olan patojenlerin etkilerini azaltmak ve yok etmek için yeni ilaçlar ve bileşikler geliştirilmesi gerekmektedir.

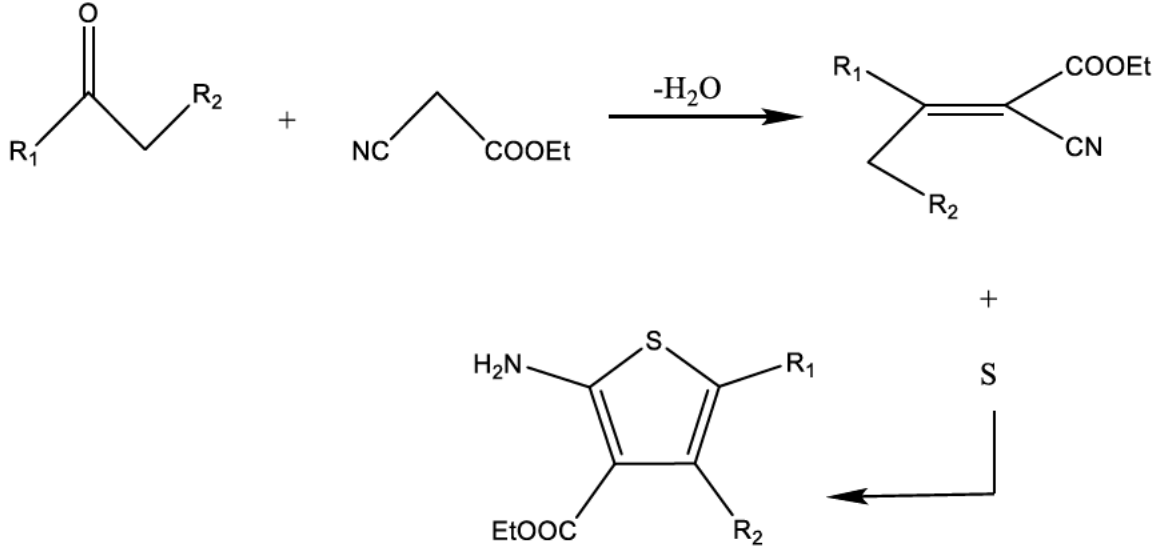


Şekil 1.16. Aminotiyofen bileşiğinin yapısı

Kükürt içeren bileşikler antibakteriyel, antialerjik, kemoterapik gibi etkilere sahiptir. Bu tür bileşiklerin sentezi üzerine çalışmalar oldukça yaygındır. Gewalt ve arkadaşları 2-aminotiyofen türevlerine yönelik çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar sayesinde biyolojik etkinlik gösterebilen bileşiklerin hazırlanmasına önemli katkılar sağlamışlardır (Menderos, Domínguez ve Hernandez, 1999).

1.1.6. Gewald yöntemi ile aminotiyofen sentezi

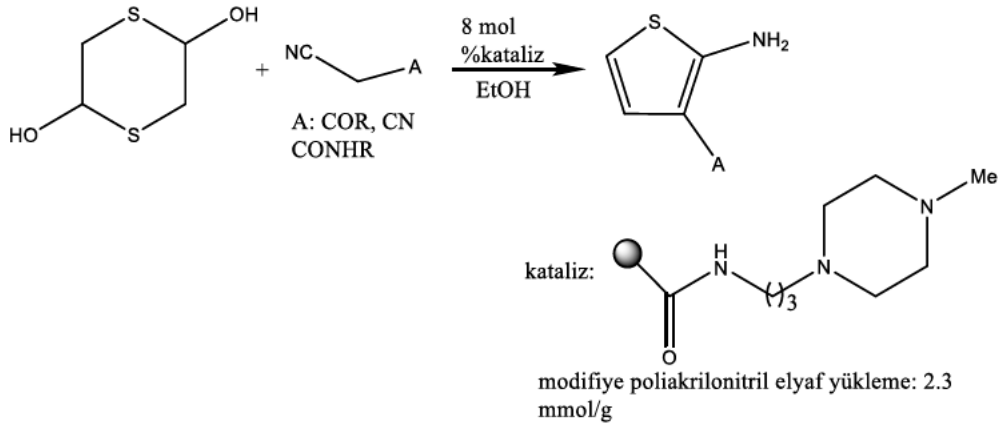
Gewald yöntemi ile aminotiyofen sentezi 1966 yılında Gewald tarafından bulunmuştur. Bu yöntem 2-aminotiyofen sentezinde kullanılmaktadır (Mishra vd., 2011). Morfolin veya siyanoasetik esteri ve kükürt varlığında α -metilen karbonil bileşikleri halka kondenzasyonu yapması ile 2-aminotiyofen bileşiği elde edilmiştir (Eicher vd., 2003).



Şekil 1.17. Gewald reaksiyonu

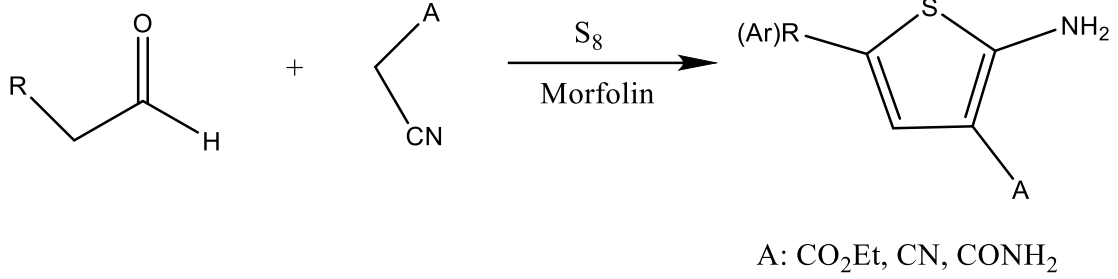
1.1.7. Aminotiyofen bileşiklerinin sentezi için yöntemler

1,4-ditiyon-2,5-diol ve disiyanometan veya disiyanometan türevleri tepkimesiyle etanol ve katalizör eşliğinde aminotiyofen sentezlenebilmektedir (Ma vd., 2013).



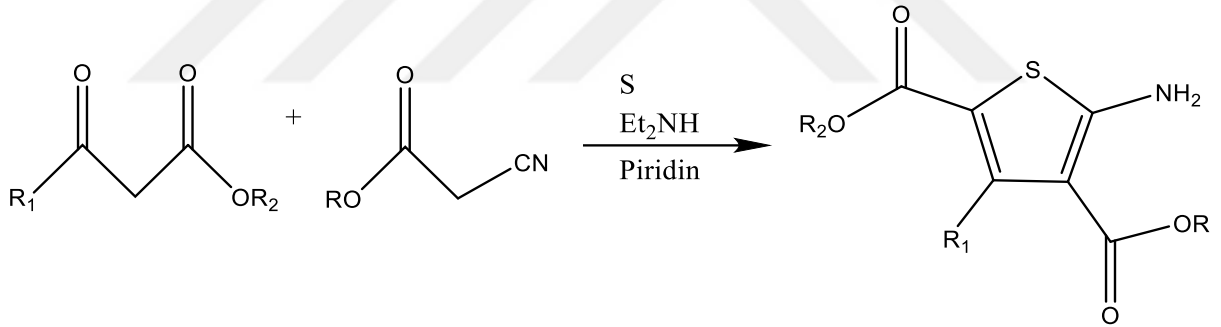
Şekil 1.18. 1,4-ditiyon-2,5-diolden aminotiyofen oluşum tepkimesi

Kükürt ve morfolin eşliğinde aldehit türevleri ve malononitril türevleri tepkimesi ile aminotiyofen türevleri sentezlenebilmektedir (Revelant, Dunand, Hesse ve Kirsch, 2011).



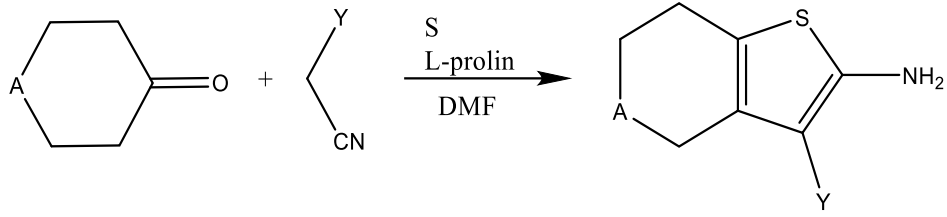
Şekil 1.19. Aldehit türevlerinden aminotiyofen türevleri sentez tepkimesi

Kükürt, Et₂NH ve piridin eşliğinde aminotiyofen türevlerini metil 3-oksobütanoat ile metil 2-siyanoasetat tepkimesinden sentezlenebilmektedir (McKibben, Cartwright ve Castelhono, 1999).



Şekil 1.20. Oksonoat ile aminotiyofen sentez tepkimesi

Kükürt, L-prolin ve DMF eşliğinde sikloheksanon türevleri ile malononitril türevlerinin tepkimesinden aminotiyofen türevleri sentezlenebilmektedir (Wang vd., 2010).



A: CH₂, CHMe, NMe, NBoc, O, CO(CH₂)₂O
 Y: CO₂Et, CN

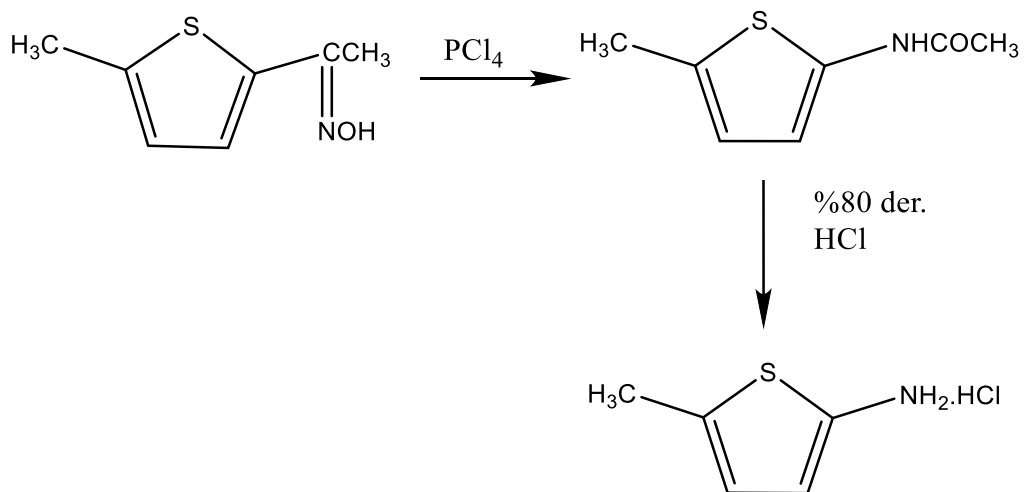
Şekil 1.21. Sikloheksanondan aminotiyofen sentez tepkimesi

Stadler 1885 yılında kalay ve alkollü hidrojen eşliğinde 2-nitrotiyofenin indirgenmesi ile 2-aminotiyofen sentezlenebilmektedir (Hochgesang ve Blicke, 1952).



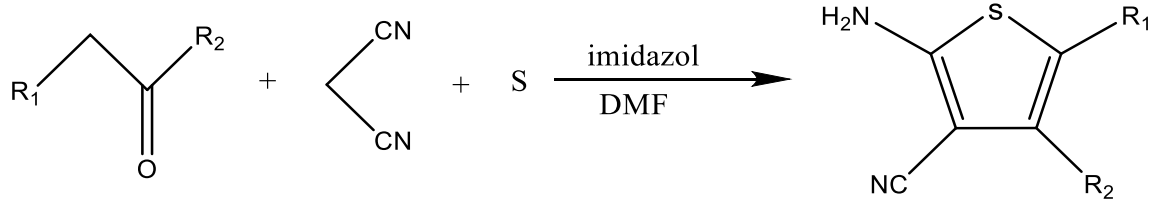
Şekil 1.22. Nitrotiyofenin indirgenmesiyle 2-aminotiyofen oluşum tepkimesi

Beckmann düzenlemesi ile derişik hidroklorik asit varlığında hidroksil amid gruplarının hidrolizi sonucu aminotiyofen bileşikleri elde edilmektedir (Hochgesang ve Blicke, 1952).



Şekil 1.23. Hidroksil amiddan amin grubu sentez tepkimesi

2011 yılında Zeng ve arkadaşları Gewald yöntemini kullanarak 60 °C'de imidazol, aldehit veya keton, disiyanometan ve kükürt varlığında dimetilformamid (DMF) içerisinde 2-aminotiyofen türevleri sentezlemişlerdir (Zeng, Huang, Liu, Ren, Wang ve Chen, 2011).

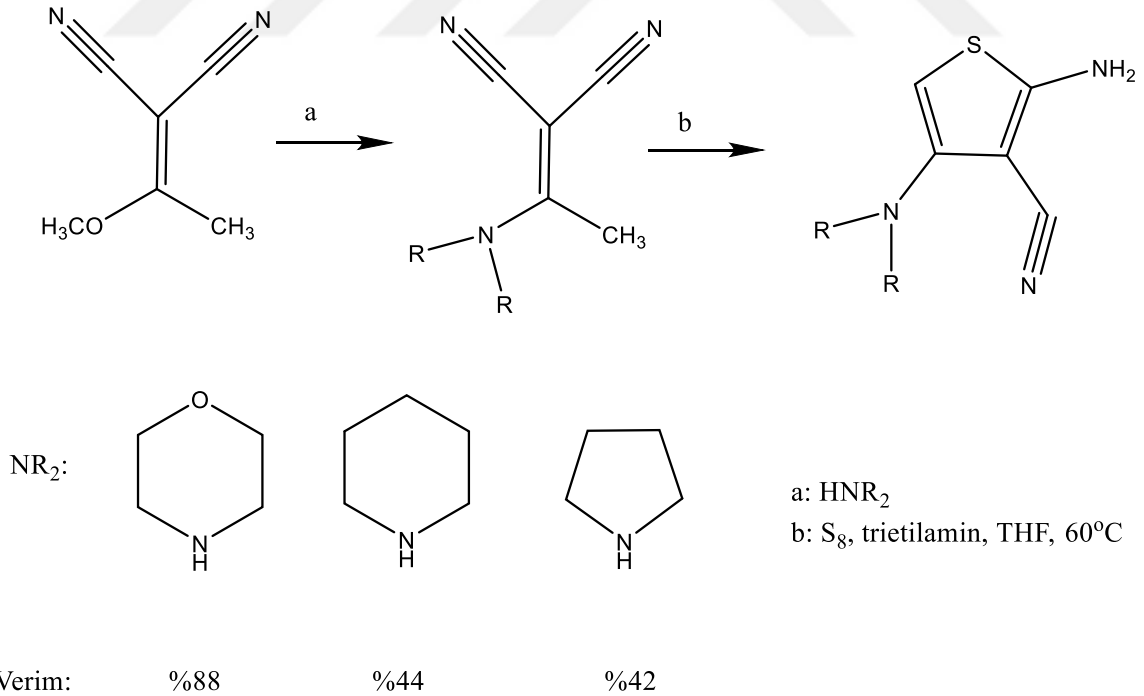


R₁: -H, -CH₃, -C₂H₅, t-bütil, -C₆H₅, -C₆H₅CH₂, n-C₇H₁₅

R₂: -H, Pr, -CH₃, -C₆H₅, 4-MeC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 2-FC₆H₄

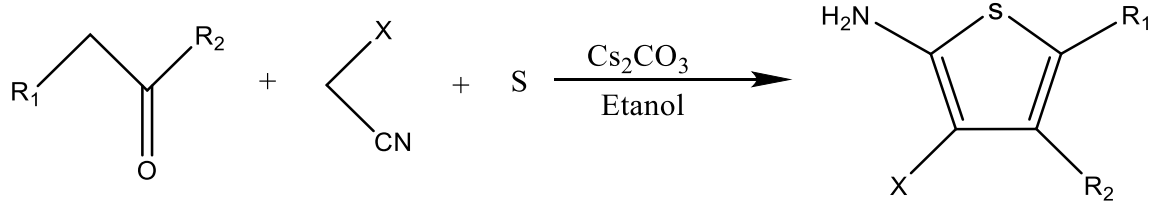
Şekil 1.24. 2-aminotiyofen türevi sentez tepkimesi

2012 yılında Rao ve arkadaşlarının çalışmaları sonucu 4-alkoksi-2-aminotiyofen-3-karbonitril ve türevleri sentezlenebilmektedir (Rao vd., 2012).



Şekil 1.25. 4-alkilamino-2-aminotiyofen-3-karbonitril türevleri sentez tepkimesi

2011 yılında Moeinpour ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Gewald yöntemini kullanarak 2-aminotiyofen türevleri sentezlemişlerdir. Çalışmada katalizör olarak dietilamin, KF-alümin, L-prolin, etilen diamonyum diasetat ve sezyum karbonat kullanmışlardır. Sezyum karbonat katalizörlüğünde gerçekleşen 2-aminotiyofen sentezi en yüksek verimle gerçekleşmiştir (Moeinpour, Omidinia, Dorostkar-Ahmadi ve Khoshdeli, 2011).



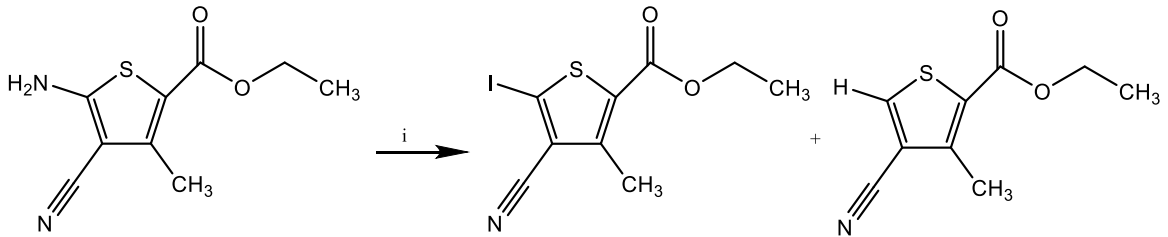
R₁: -H, -CH₃, -C₂H₅, 4-bütül, -C₆H₅, 4-BrC₆H₄

R₂: -H, -CH₃, -COCH₃

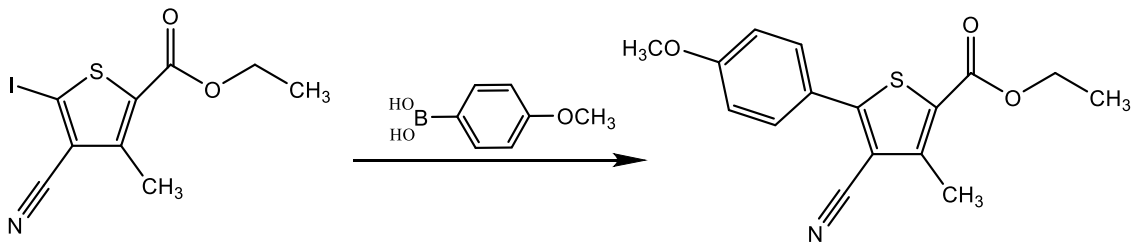
X: -CN, -COOEt

Şekil 1.26. Aminotiyofenlerin sentez tepkimeleri

2009 yılında Puterova ve arkadaşlarının çalışmaları sonucu Suzuki reaksiyonu ile 2-aminotiyofenden süstitüe edilmiş tiyofen sentezlenebilmektedir (Puterova, Andicsova, Moncol, Rabong ve Vegh, 2009).



i: NaNO₂, H₂SO₄ (0 °C), 30 min. I₂ (0 °C), 4 saat



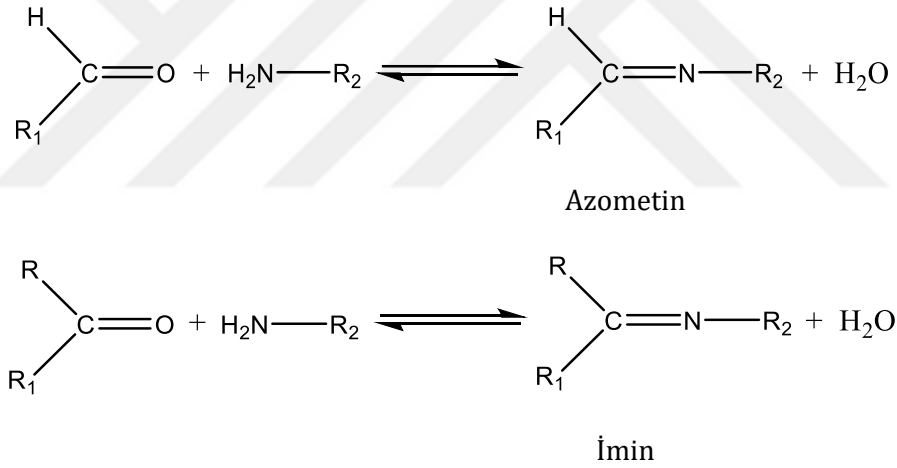
Şekil 1.27. Suzuki reaksiyonu ile tiyofen sentez tepkimesi

1.2. Schiff Bazları

Hugo Schiff tarafından 1864 yılında sentezlenen imin ya da azometin fonksiyonel gruba sahip yani karbon azot çift bağı bulunduran bileşiklere "Schiff Bazları" denilmektedir. Schiff bazları aldehit ve ketonların nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu elde edilmektedir (Schiff, 1869; Bağcıer, 2013). Schiff bazları $RCH=NR'$ formülüyle gösterilir. Formüldeki karbon ve azot atomuna bağlı olan gruplar yani R ve R' aril ve/veya alkil gruplarıdır (Bal ve Ceyhan, 2014).

1.2.1. Schiff bazları ve genel özellikleri

Aldehit veya ketonların amin grupları ile tepkimeye girmesi sonucu oluşan kondenzasyon tepkimesi Schiff bazı olarak adlandırılır. Karbon ve azot atomu arasında oluşan çift bağı Schiff bazı veya imin bileşiği denilmektedir. Bu bağa aynı zamanda azometin bağı da denilmektedir. Aminin aldehit ile tepkimesi ile oluşan bağa azometin (aldimin), aminin keton ile tepkimesi ile oluşan bağa imin (ketimin) denilmektedir (Beyer, 1980; Atakol, 1986; Brown, 1995).



Şekil 1.28. Schiff bazlarının oluşumu

İmin bileşikleri genellikle katı halde, kristal yapılı ve suda çözünmeyen bileşiklerdir. Keskin bir erime noktası bulunmaktadır. Bazı imin bileşikleri yağimsı özelliktedir.

R, R₁, R₂'de bulunan grupların elektron çekici özelliği yüksek ise azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır (Uyar, 1998).

Schiff bazları iyi bir çözünürlüğe sahiptirler. Bu nedenle kuvvetli ligand olarak kullanılmaktadır ve ilk kez 1933 yılında ünlü kimyacı Pfeiffer imin bileşiklerini ligand olarak kullanmıştır (Bal, 2010).

1.2.2. Schiff bazlarının sentezi

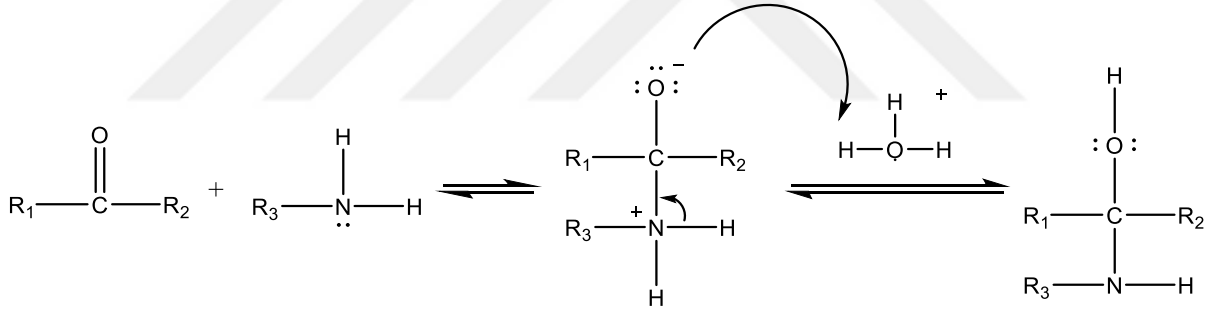
Keton veya aldehit, uygun koşullar sağlandığında amonyak veya primer amin ile reaksiyona girerek Schiff bazlarını oluşturabilirler. Primer amin ile oluşturulan Schiff bazları, amonyak ile oluşturulan Schiff bazlarından daha karardır. Çünkü amonyakla elde edilen Schiff bazları bekletildiklerinde polimerleşerek dayanıklılıkları azalmaktadır (Özbül, 2006).

Schiff bazları katılma ve ayrılma basamağı olmak üzere iki basamakta oluşmaktadır (Uyar, 1998). Schiff bazlarının oluşum reaksiyonlarında ortamın pH değeri çok önemlidir. Genellikle pH 4 ve 5 aralığında reaksiyon hızlı gerçekleşmektedir. pH değerinin çok düşük ya da yüksek olması reaksiyonu olumsuz etkileyerek yavaş gerçekleşmesine neden olmaktadır (Solomons ve Frthle, 2002).

1.2.2.1. Karbonil Gruplarının Birincil Aminlerle Tepkimeleri

Schiff bazlarının, karbonil bileşikleri ile birincil aminler ile sentezi iki basamakta gerçekleşir.

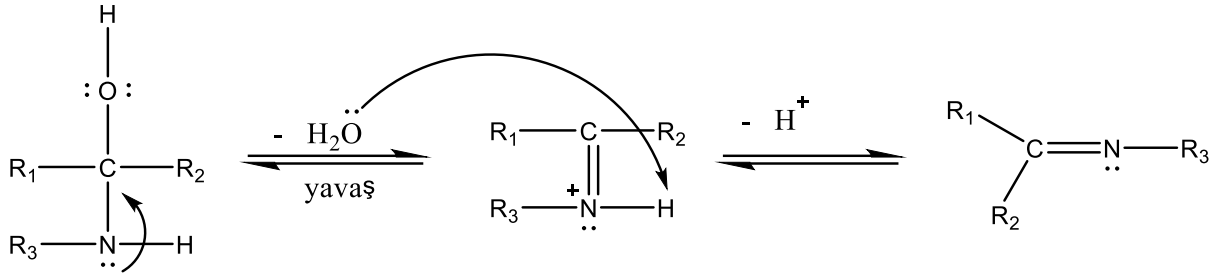
Birinci basamak:



Şekil 1.29. Schiff bazı 1.basamak oluşum mekanizması

Birinci basamak katılma basamağıdır. Karbonil bileşiği ile primer aminin kondenzasyonundan kısmi pozitif yüklü karbonil karbonuna nükleofilik aminin eklenmesi ile azot atomu bir proton kaybeder. Bu proton karbonildeki oksijen atomuna bağlanarak ara bileşik olan karbinolamin bileşiği oluşur (Özbül, 2006).

İkinci Basamak:



Şekil 1.30. Schiff bazı 2.basamak oluşum mekanizması

İkinci basamak ayrılma basamağıdır. Ara bileşik olan karbinolaminin dehidratasyonu ile pozitif yüklü hidroksil grubu su olarak ayrılır ve Schiff bazı oluşur (Fessenden, Logue, Fessenden ve Uyar, 2007).

Katılma basamağı asidik çözeltilerde hızı belirleyen basamak iken, ayrılma basamağı bazik ve nötral çözeltilerde gerçekleşmektedir. Eğer ortamın pH'ı çok düşük ise amin derişimi çok azalır ve hızlı gerçekleşen katılma basamağı yavaşlar (Sığa, 2011).

Katılma ve ayrılma basamakları denge reaksiyonlarıdır. Ayrılma basamağında bir mol su oluşmaktadır. Eğer ortamda su bulunursa reaksiyon sola kayar. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekir.

Uygun reaksiyon koşullarında ve farklı çözücülerde Schiff bazları sentezlenebilmektedir. Çözücü olarak etanol kullanıldığında oda sıcaklığında ve geri soğutucu altında gerçekleşen reaksiyonlar iyi sonuçlar vermektedir. Ayrıca ortamda magnezyum sülfat gibi su tutabilen maddelerin bulunması imin bileşiğinin oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Cozzi, 2004).

1.2.2.2. Oksidasyon Yöntemi ile İmin Bileşiğinin Sentezi

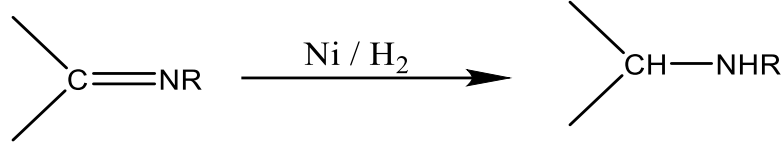
Permanganat, peroksidi sülfat ve kromik asitin asetondaki çözeltisi ile aminlerin oksidasyonu sonucu iki hidrojen atomunun çıkması ile Schiff bazı elde edilmektedir (Kazancı, 2010).

1.2.3. Schiff bazlarının adlandırılması

İmin bileşiklerinin adlandırılmasında farklı yöntemler kullanılmaktadır. Salisilaldehit ve türevi olan aromatik yapıdaki bileşikler benzilaldimin, salisilaldimin, salisiliden anilin veya imino şeklinde adlandırılmaktadır (Özbülbül, 2006). Ayrıca alkilinden amin olarak da adlandırılma yapılmaktadır. Oluşturdukları aldehit veya keton bileşiklerinin adının sonuna -imin, -aldimin veya -ketimin ekleri eklenerek de adlandırılmaktadır (Sylvan, 1964).

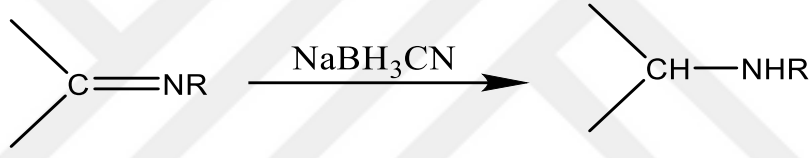
1.2.4. Schiff bazlarının reaksiyonları

İmin bileşikleri, karbon azot çift bağ içeren bileşiklerdir ve nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi ile ikincil amin bileşiği oluşmaktadır.



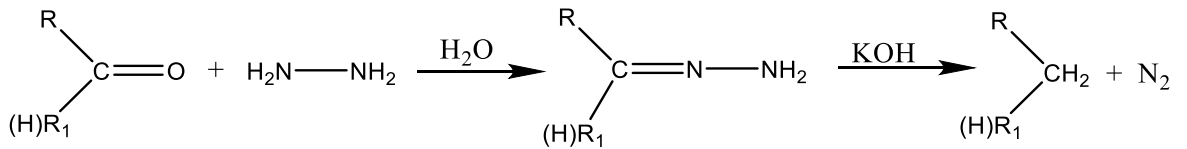
Şekil 1.31. Sekonder amin sentezi

İmin bileşikleri reaksiyonlarında sodyum siyano borhidrür ile imin indirgenerek ikincil amin oluşmaktadır.



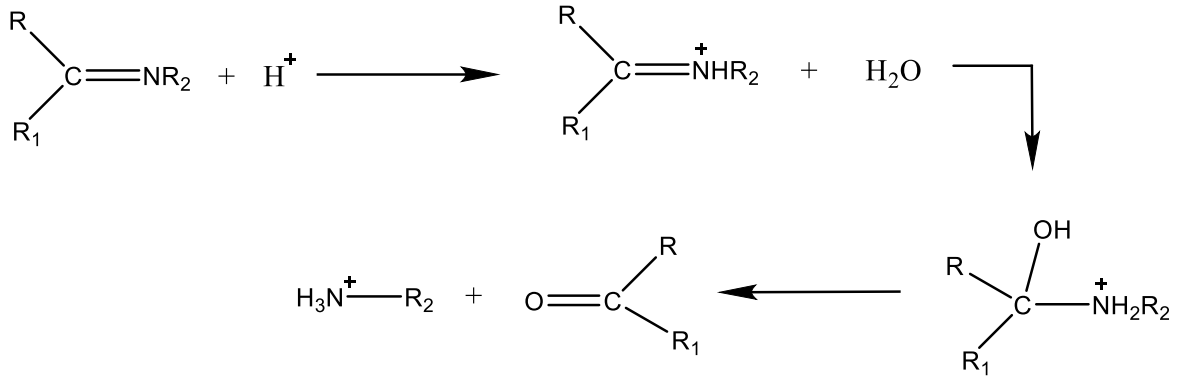
Şekil 1.32. İkincil amin sentezi

Aldehit veya keton Wolf-Kishner indirgenmesinde hidrazin ve bir bazın tepkimesiyle azot gazı ve bir alkan bileşiği oluşmaktadır (Miessler ve Tarr, 2002).



Şekil 1.33. Wolf-Kishner indirgenmesi

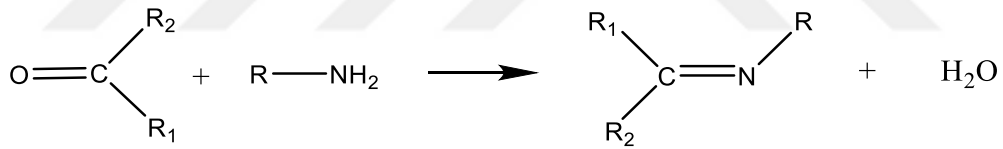
Asidik ortamda imin bileşiklerinin hidrolizi ile karbonil ve amonyum grubu oluşmaktadır.



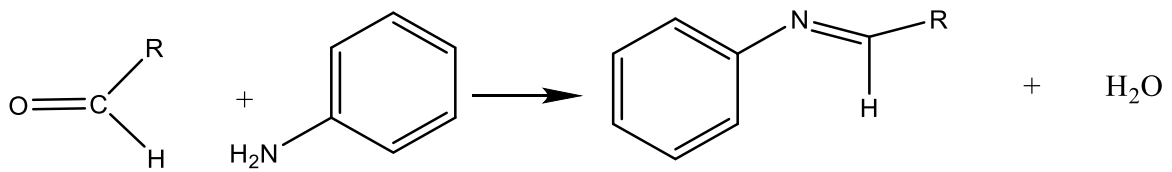
Şekil 1.34. İmin bileşiklerinin hidroliz reaksiyonu

1.2.5. Schiff bazlarının sınıflandırılması

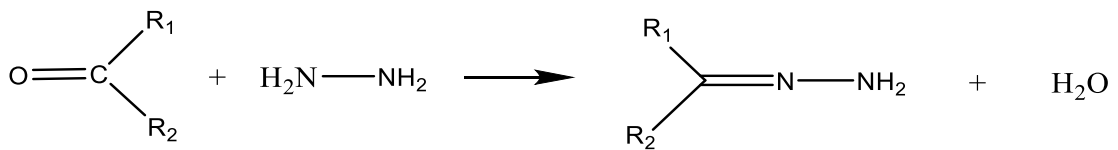
İmin bileşiklerinin sınıflandırılması kullanılan amin bileşiğine göre yapılmaktadır. Bunlar;



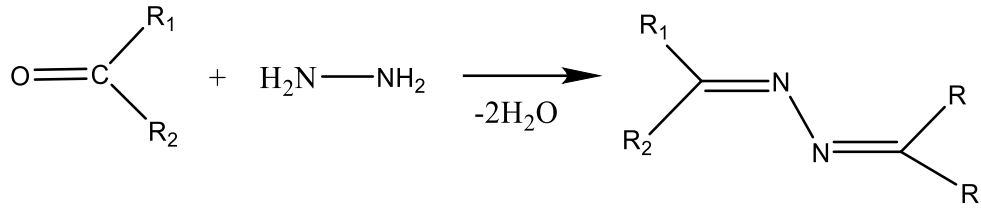
Şekil 1.35. Primer aminin tepkimesiyle elde edilen iminler



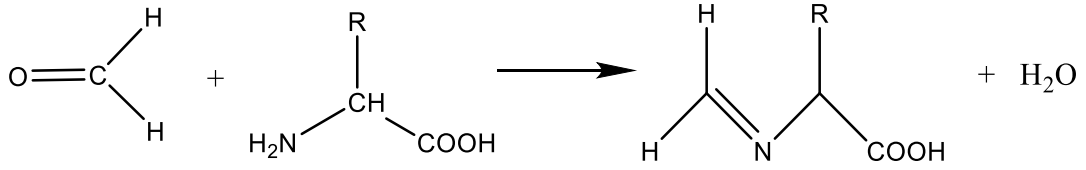
Şekil 1.36. Anilinin tepkimesiyle elde edilen iminler yani aniler



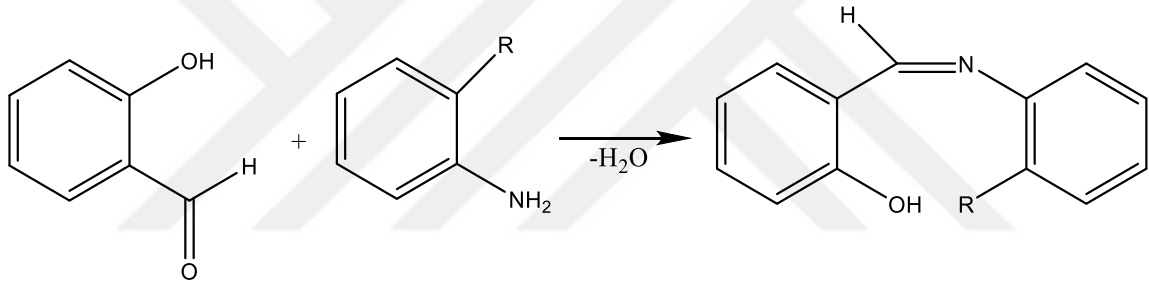
Şekil 1.37. Hidrazinin tepkimesiyle elde edilen iminler yani hidrazon sentezi



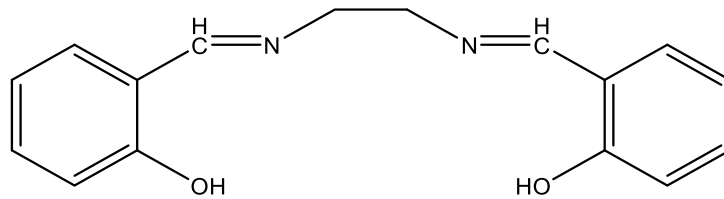
Şekil 1.38. Hidrazinin tepkimesiyle elde edilen iminler yani azin sentezi



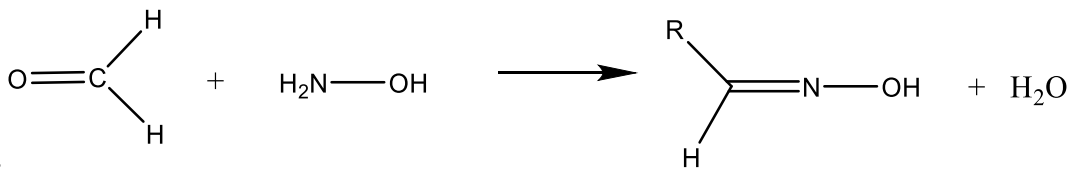
Şekil 1.39. Aminoasitlerin tepkimesiyle elde edilen iminler



Şekil 1.40. Sübstitüe aromatik aminlerin tepkimesiyle elde edilen iminler



Şekil 1.41. Diaminlerin tepkimesiyle elde edilen iminler



Şekil 1.42. Hidroksil aminin tepkimesiyle elde edilen iminler yani oksi-iminler

Aldehitlerden oluşan oksimler aldoksim, ketondan oluşan oksimler ketoksim olarak adlandırılmaktadır (Sylvan, 1964; Isagai ve Isagai, 1967).

1.2.6. Schiff bazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri

İmin bileşiklerinin reaksiyonları katılma ve ayrılma reaksiyonu üzerinden gerçekleştiğinden ortamın pH'ı önemlidir. Ortamın pH'ının çok yüksek ya da düşük olması iyi sonuçlar vermemektedir. Bu reaksiyonlarda H⁺ iyonunun fazla kullanılması pasif amonyum iyonunu oluşturmaktadır. Yani azot ortaklanmamış elektron çiftini kaybederek karbonil grubuna bağlanamaz. Bu nedenle ortamın pH'ının 4-5 aralığında olması gerekmektedir (Özbülbül, 2006).

Schiff bazlarının hidrolize uğramaları muhtemel olduğu için susuz ortamda çalışılması gerekmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşan su, bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ya da aril-alkil ketonları kullanılarak oluşan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekir iken aldehit ve dialkil ketonlar kullanıldığında suyun uzaklaştırılmasına gerek yoktur (Pratt ve Kamlet, 1961).

Para konumundaki aromatik aminler elektron çekici gruplar taşımaktadır. Bu durum aromatik aldehitlerle gerçekleşen tepkimenin hızını düşürmektedir. Bunun nedeni ise azot üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftinin halkaya dağılmasıdır. Para konumundaki aromatik aminlerin elektron itici gruplar taşıması reaksiyon hızını arttırmaktadır (Yazıcı ve Karabağ, 1988).

İmin bileşiklerinde, C=N bağı etrafında hareket etmesi, C=C bağındaki hareket etmesine göre daha kolaydır. Bu durum stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlamaktadır. Bu durumun sebebi, azotun elektronegatif olmasıdır. Bu da azometin bağındaki polarizasyona yol açar. Ancak, imin bileşiklerinin stereoizomerleri arasında enerji farkının az olması nedeniyle, birkaç istisna dışında izole etmek zordur. Azot atomunda oksim, hidrazon gibi elektropozitif olmayan bir grup bağlı ise elektronegatif grup azot atomundaki negatif yükleri karbon atomuna iter. Bu itme sonucunda polarizasyon azalır ve kovalent çift bağı karakteri artar. Bunun sonucunda azometin bağı etrafındaki dönme azalırken stereoizomerler izole edilebilir (Yazıcı ve Karabağ, 1988; Uluçay, 2013).

Schiff bazlarının ketonlardan elde edilmesi, aldehitlerden elde edilmesine göre zordur. Ketonlardan Schiff bazlarının elde edilmesi için katalizör, pH değeri aralığı ve reaksiyon sıcaklığı gibi faktörlere dikkat edilmelidir. Aromatik ketonlardan elde edilen imin bileşiklerinde ise sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör kullanımı faktörlerine dikkat edilmesi gerekmektedir (Dede, 2007).

Hidroksi grubunu orto konumunda bulunduran aromatik aldehitlerden elde edilen imin bileşiklerinde aldehit türüne bağlı olmak üzere O-H---N ve O---H-N iki çeşit hidrojen bağı oluşturabilmektedir (Gavranic, Kaitner ve Mestrovic, 1996).

1.2.7. Schiff bazlarının önemi

İmin bileşiklerinin biyolojik önemlerinden dolayı kimyanın ve biyokimyanın farklı alanlarında araştırma yapılan bileşiklerdir. Özellikle boya sanayisi, ilaç sanayisi, plastik sanayi ve elektronik endüstrisi gibi birçok alanda büyük öneme sahip maddelerdir (Blanz ve Frech, 1968; Masoud ve Refaat, 1982). Ayrıca, renk değiştirme özelliklerinden dolayı radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Çoğunlukla renksiz katılar olmasına rağmen renkli olan türevleri de vardır ve bunlar sıkça boya endüstrisinde kullanılmaktadırlar (Ahmadi ve Amani, 2012). Schiff bazları ara ürün olarak parfüm endüstrisinde, mantar öldürücü ve böcek öldürücü ilaçların üretiminde ve önemli bileşiklerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır (Silva vd., 2011).

1.3. Kaynak Taraması

1997 yılında Tümer ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütül)-4-hidroksianilin(L'H) ve N-(3,4-salisiden)-3,5-di(ter-bütül)-4-hidroksianilin (L²H) Cu(I), Co(II) ve Ni(II) komplekslerini hazırlayarak çeşitli analizlerle yapılarını aydınlatmışlardır (Tümer, Köksal ve Serin, 1997).

2003 yılında Solich ve Kudrej'in yaptıkları çalışmada tereftaldehit veya o-ftalaldehitin 2-amino-2-hidroksi metil-1,3-propandiolün reaksiyonu sonucu halka zincirli tautomerik karışımlar elde etmişlerdir. Asit katalizli reaksiyonu sonucu polimerler elde edip yapılarını aydınlatmışlardır (Mašlińska-Solich ve Kudrej, 2003).

2004 yılında Grigoras ve Catanescu'nun yaptıkları çalışmada diaminler veya hidrazinin aldehitler ile tepkimesi sonucu poliiminler sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır (Grigoras ve Catanescu, 2004).

2006 yılında Hamaker ve Oberts'in yaptıkları çalışmada yeni dinükleer Schiff bazları olan 1,3-bis(((2metiltiyo)fenilimino)metil)benzen, 1,4-bis(((2metiltiyo)fenilimino)metil)benzen ve 1,4-bis(1-((2metiltiyo)fenilimino)metil)benzen bileşikleri sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır (Hamaker ve Oberts, 2006).

2007 yılında Majumdar ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 1,4-tereftaldehit ve 4-formilfenil-4-formilbenzoattan elde edilmiş beş ve altı üyeli aromatik diiminlerin iki homolog serisi sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır (Majumdar, Pal, Nath, Choudhury ve Rao, 2007).

2007 yılında Shi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 5-klorosalisilaldehitten Schiff bazları sentezleyerek antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Sentezledikleri Schiff bazlarının potansiyel mikrobiyal özellik gösterdiğini bulmuşlardır (Shi vd., 2007).

2009 yılında Turan ve Şekerci'nin yaptıkları çalışmada N-(5-etil-1,3,4-tiadiazol-2-il) tereftalaldehit imin (L) in Co (II), Ni (II), Cu (II) ve Fe (II) geçiş metal iyonları kullanılarak kompleksler sentezlemişlerdir. Bu komplekslere IR, ¹H NMR, element analizi, manyetik duyarlılık, UV-Vis ve termogravimetri-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) gibi spektroskopik analizler yapılmıştır. Ayrıca bu komplekslerin oktahedral geometrik yapıda olduğunu belirtmişlerdir (Turan ve Şekerci, 2009).

2010 yılında Selçuk'un yaptığı çalışmada {4-[[4-[[4-(karboksimetil karbamoil) fenilimino] metil] benziliden) amino] benzoilamino}asetik asit ligandının, Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlemiştir. Bileşiklerin yapılarını elementel analiz, magnetik süsseptibilite, TGA, IR, UV, ¹H-NMR teknikleri kullanılarak açıklamıştır (Selçuk, 2010).

2010 yılında Altundaş ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada etil 2-((1-hidroksinaftalen-2-il) metilenamino)-5,6-dihidro-4H-siklopenta[b]tiyofen-3-karboksilat, etil2-((1-hidroksinaftalen-2-il)metilenamino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat, etil2-((1-hidroksinaftalen-2-il)metilenamino)-5,6,7,8-tetrahidro-4H-siklohepta[b]tiyofen-3-karboksilat ve bunların Cr (III) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu maddelerin patojenlere karşı antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. Bileşiklerin bazıları ampicilinofloksasin, nistatin, kanamisin, sülfametoksazol, amoksisilin ve kloroamfenikol ile karşılaştırılabilir aktivite gösterdiklerini ve bileşiklerin çoğunun incelenen bakterilere ve mayaya karşı etkili olduğunu bulmuşlardır (Altundaş vd., 2010).

2012 yılında Das ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada dialdehitler arasındaki reaksiyondan simetrik bis imin bileşikleri sentezlemişlerdir. P-toluensülfonik asit tarafından katalize edilmesi ve mikrodalga ışınlanması altında mono aminler veya diaminler ve mono aldehitler tepkimesi sonucunda bis imin bileşikleri elde etmişlerdir (Das, Das, Saikia ve Thakur, 2012).

2012 yılında Souza ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Gewald yöntemi ile 2-[[arilen)amino]-sikloalkil[b]tiyofen-3-karbonitril türevlerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin antifungal ve antiproliferatif aktifliklerini incelemişlerdir. Sikloheksil[b]tiyofen türevlerinin en aktif antifungal ve sikloheptil[b]tiyofen türevlerinin ise en aktif antiproliferatif özellik gösterdiğini bulmuşlardır (Souza vd., 2012).

2014 yılında Erdoğan'ın yaptığı çalışmada 2-hidroksi benzaldehit ile 4-metil-7-hidroksi-8-formil kumarinin kondenzasyonundan altı adet bileşik sentezlemiştir. Bu bileşiklerin kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemleri ile saflaştırarak IR,¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS yöntemleri ile yapılarını aydınlatmıştır. 2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidrokinazolin-4(1H)-on ve 2-(2'-hidroksi-5-metil-kumarin-1-il)-2,3-dihidrokinazolin-4(1H)-on bileşiklerini ilk kez sentezlenmiş ve orijinal olduğunu belirtmiştir (Erdoğan, 2014).

2015 yılında Altınar'ın yaptığı çalışmada malononitril ve kükürt eşliğinde 4-metilsikloheksanon ve 4-etilsikloheksanon bileşiklerinin reaksiyonu ile yeni aminotiyofen bileşikler sentezlemiştir. Sentezlenen bileşikler aldehitler ile tepkimesiyle imin bileşikler sentezleyip yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmıştır (Altınar, 2015).

2015 yılında Halimehjani ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada simetrik bis (α -amino asil amidlerin) türevlerinin iyi verimdeki sentezi için okso bileşiği olarak tereftaldehit ile etkili bir Ugi-dört bileşen reaksiyonu (U-4CR) rapor edilmiştir. Aldehitler, aminler ve izosiyanitlerin yapıları IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ve CHN analizi kullanılarak karakterize edilmiştir (Halimehjani, Habibi ve Hassannezhad, 2015).

2015 yılında, Ali ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada etanollü ortamda tereftaldehit ve o-fenilen daiminden elde edilen yeni Schiff bazı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini hazırlamışlardır. Bu ligand ve komplekslerin FTIR, $^1\text{H-NMR}$, UV, element analizi, kütle ve molar iletkenlik ölçümleri, analitik ve spektral verilerin sonuçlarına göre tüm kompleksler için stokiyometrinin 1:2 (metal:ligand) olduğunu bulmuşlardır (Ali, Ghanim, ve Said, 2015).

2016 yılında Güleç'in yaptığı çalışmada aminometil, tereftaldehit ve 2-amino-4-metilfenol'ün reaksiyonu ile yeni bir polimer tabanlı imin bileşiği ve bu ligantın Pt(IV) kompleksini sentezlemiştir. Elde ettiği bileşiklerin yapıları element analizi, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, TGA ve SEM analizleri ile aydınlatmıştır. Ayrıca, 2 polimere glukozoksidaz (GOx) enziminin immobilizasyonu adsorpsiyon yöntemi ile serbest ve immobilize GOx enzimi üzerine sıcaklık ve pH parametrelerinin etkisini incelemiştir (Güleç, 2016).

2016 yılında Demirel'in yaptığı çalışmada (aminometil)polistiren, tereftaldehitve 2-aminofenol ile 2-amino-4-klorfenol'ün reaksiyonu sonucu yeni 2 adet polimer tabanlı Schiff bazı ve bu ligantların Pt(IV) komplekslerini sentezlemiştir. Elde edilen polimerlerin yapıları manyetik duyarlılık ölçümlerini çalışmışlardır. Komplekslerin diamanyetik özellik gösterdiği ve yapılarının oktahedral geometride olduğunu önermiştir (Demirel, 2016).

2017 yılında Güngör'ün yaptığı çalışmada iki nitro-Schiff bazı, sırasıyla 2: 1 ve 1: 1 oranlarında 4-nitro-benzaldehitin p-fenilendiamin ve 3-amino-2-naftol ile yoğunlaşma reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Nitro grubunun sodyum ditiyonit ile amino grubuna indirgenmesi ve salisilaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit veya tereftaldehit olarak aldehit ekleyerek yeni imin bağı oluşturması, asimetrik tetraimin Schiff bazları (L-1, L-2, L-3) hazırlanmıştır. Tetraiminler, fenol-ketotautomerizm üzerindeki yapı etkisini incelemek için elemental analiz, FT-IR, $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ NMR, UV - Vis ve kütle spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Tautomerik denge üzerindeki çözücü, asit ve baz etkileri UV - Vis spektrumları kullanılarak da araştırılmıştır (Güngör, 2017).

2019 yılında Uçar'ın yaptığı çalışmada N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin Schiff bazı ligantı ve bu ligandın Cd(II), Co(II), Pb(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları FT-IR, SEM, EDX, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, TGA/DTA,UV-Vis,

kondüktometrik ölçümler ve floresans çalışmalarıyla belirlemiştir. Bileşiklerin elektrokimyasal davranışı LiClO₄ / ACN ortamında platin elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle araştırılmıştır (Uçar, 2019).

2022 yılında Akdeniz'in yaptığı çalışmada etil 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat ve 2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu Schiff bazları (L1 ve L2) elde edilmiştir. Bu bileşikler NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, PdCl₂(CH₃CN)₂ ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ kullanılarak metal kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik süsseptibilite, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS, termogravimetrik analiz tekniklerini kullanarak aydınlatmıştır (Akdeniz, 2022).

2022 yılında Gendy ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada dietil triamin ile tereftalaldehitin tepkimesi sonucu yeni bir imin bileşiği sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleri ile aydınlatmışlardır (Gendy, Khodair, Fahim, Oyekunle ve Chen, 2022).

2023 yılında Oktay'ın yaptığı çalışmada salisilaldehit türevleri olan 5-florosalisilaldehit ile o-aminofenol'ün reaksiyonundan Schiff bazı ligandı ve bu ligandın M(II) asetatları ile metal kompleksleri sentezlemiştir. Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatmış ve biyolojik aktivite çalışmaları gerçekleştirmiştir (Oktay, 2023).

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Keton bileşikleri, morfolin, malononitril, etil-2-siyanoasetat, metil-2-siyanoasetat, kükürt ve susuz etanol ithalat yapan firmalardan temin edilmiş olup kullanımdan önce herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır.

2.2. Kullanılan Cihazlar

FT-IR spektrumları Hitit Üniversitesi Fen Edebiyat Kimya Bölümünde bulunan Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR cihazında ATR ile alınmıştır.

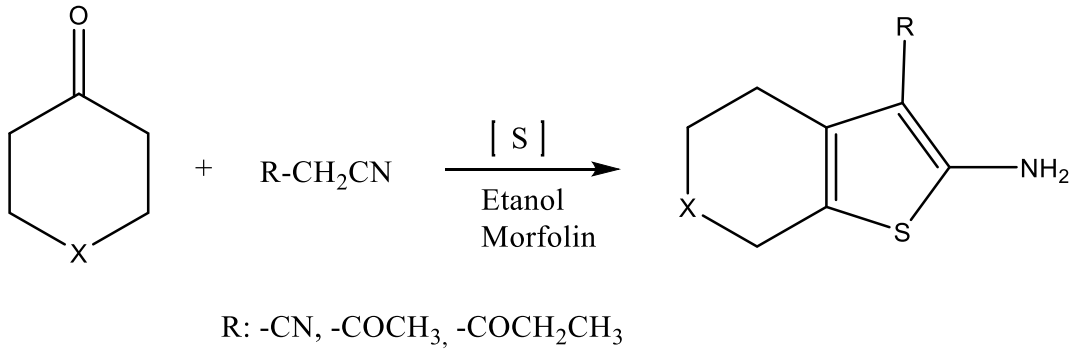
NMR spektrumları Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Agilent Premium Compact 14.1 Tesla (600 MHz Frekanslı) cihazda alınmıştır.

Kütle spektrumları Hitit Üniversitesi HÜBTUAM merkezinde bulunan Thermo Scientific/TSQ Quantum Access Max cihazında kaydedilmiştir.

Erime noktası Stuart SMP30 Melting Point Cihazı ile belirlenmiştir.

2.3. Deneysel Kısım

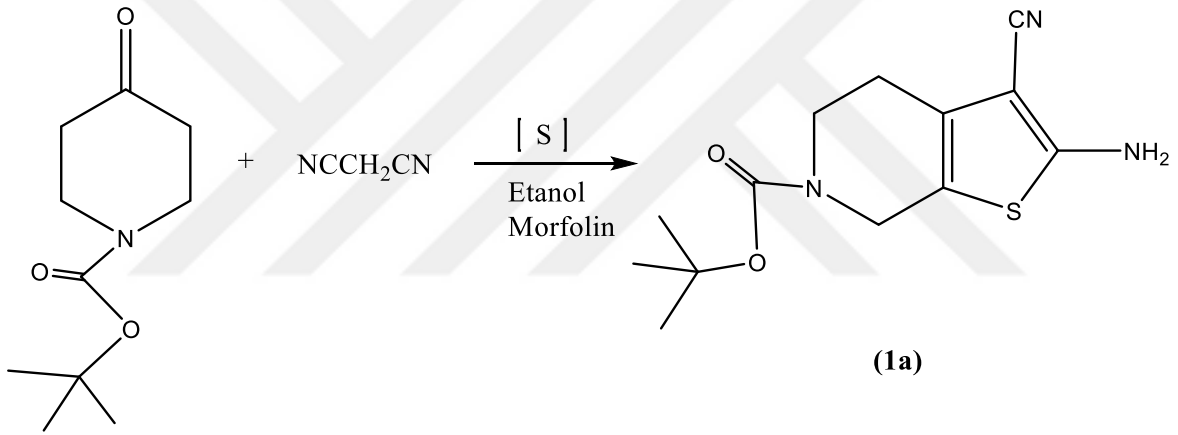
2.3.1. Amin bileşiklerinin hazırlanması (Genel yöntem)(1a-h)



Şekil 2.1. Amin bileşiklerinin genel oluşum reaksiyonu

Altı yuvarlak içerisinde 10 mL susuz etil alkol bulunan bir cam balona halkalı keton bileşiği, malononitril türevi (malononitril/metil siyanoasetat/etil siyanoasetat), kükürt ve morfolin bileşikleri konulup etil alkol miktarı 30 mL'ye tamamlanır. Bu balon manyetik karıştırıcı yardımıyla 50 °C getirilip karışması sağlanır. Tepkimenin tamamlanıp tamamlanmadığı İTK (n-heksan: etil asetat, 1:1) ile kontrol edilir. Yaklaşık 72 saat sonra tepkimenin tamamlanır. Bu süre sonunda oluşan karışımın oda şartlarına soğumasına izin verilir. Soğuyan karışıma başlangıçta eklenmiş olan etil alkol miktarına eşdeğer miktarda su ilave edilerek oda şartlarında 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Çöken katılar süzülerek alınır ve etil alkol-su karışımında kristallendirilir. Bileşikler NMR spektrumuna gönderilmeden önce İTK'de yürütülüp kloroformda çözülerek NMR'a gönderilmiştir.

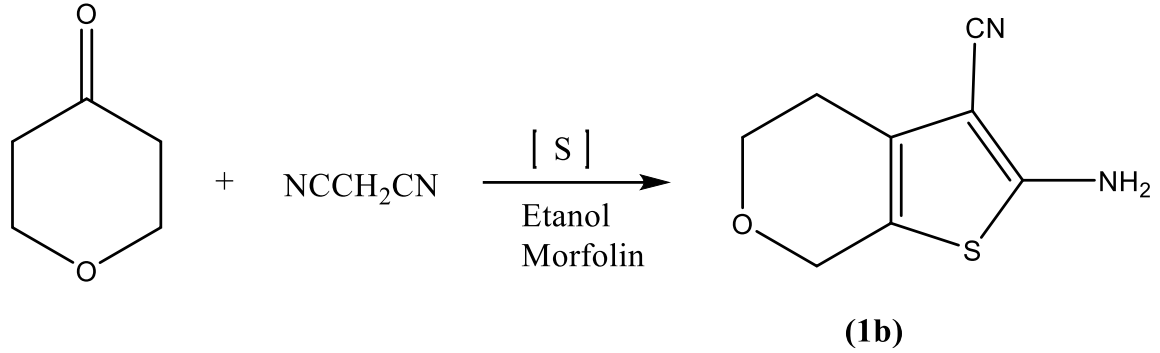
2.3.1.1. Ter-butil 2-amino-3-siyano-4,7-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(5H)-karboksilat (**1a**)



Şekil 2.2. **1a** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

Başlık **2.3.1**'de belirtildiği gibi **1a**'nın sentezi *ter*-butil 4-oksopiperidin-1-karboksilat (1.99 g, 0.010 mol), malononitril (0.66 g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşiklerini kullanarak gerçekleştirilmiştir (Aurelio vd., 2009).

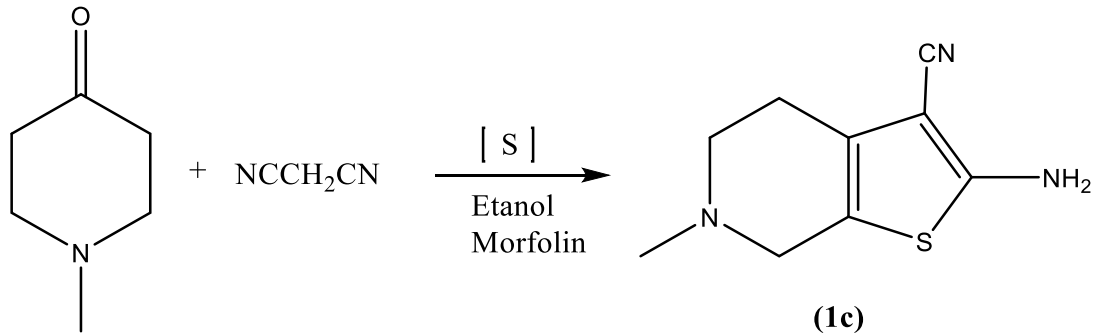
2.3.1.2. 2-amino-4,7-dihidro-5H-tiyeno[2,3-c]piran-3-karbonitril (**1b**)



Şekil 2.3. 1b bileşiğinin oluşum reaksiyonu

Başlık 2.3.1’de belirtildiği gibi **1b**’nin sentezi tetrahidro-4H-piran-4-on (1.00 g, 0.010 mol), manonitril (0.66 g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Erdoğan, 2003).

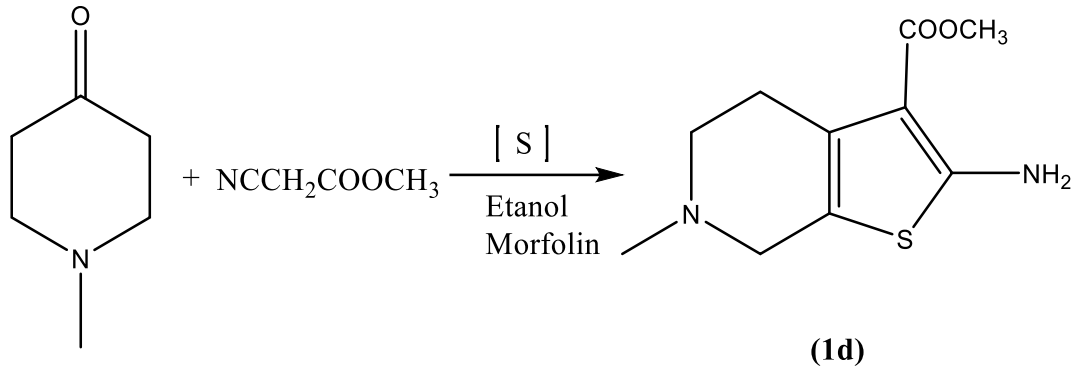
2.3.1.3. 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril (**1c**)



Şekil 2.4. 1c bileşiğinin oluşum reaksiyonu

Başlık 2.3.1’de belirtildiği gibi **1c**’nin sentezi 1-metilpiperidin-4-on (1.13 g, 0.010 mol), manonitril (0.66g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Ak, 2015).

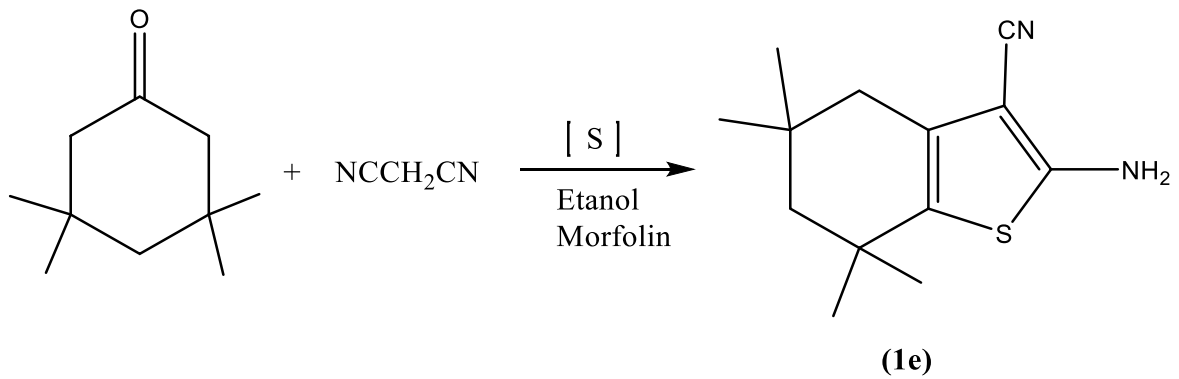
2.3.1.4. Metil 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilate (**1d**)



Şekil 2.5. **1d** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

Başlık 2.3.1'de belirtildiği gibi **1d**'nin sentezi 1-metilpiperidin-4-on (1.13 g, 0.010 mol), metil 2-siyanoasetat (0.99 g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Buldurun, Turan, Savcı ve Çolak, 2019; Turan vd., 2019; Turan, Buldurun, Gündüz ve Çolak, 2017; Çolak, Gündüzalp, Mamaş, Akkaya ve Kaya, 2016; Buldurun, Turan, Savcı, Alan ve Çolak, 2022).

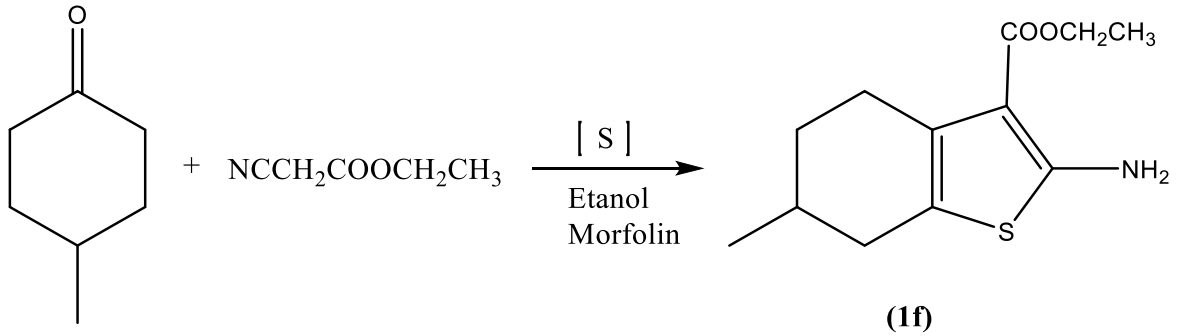
2.3.1.5. 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofene-3-karbonitrile (**1e**)



Şekil 2.6. **1e** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

Başlık 2.3.1'de belirtildiği gibi **1e**'nin sentezi 3,3,5,5-tetrametilsikloheksan-1-on (1.54 g, 0.010 mol), malononitril (0.66 g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (İlçi, 2020).

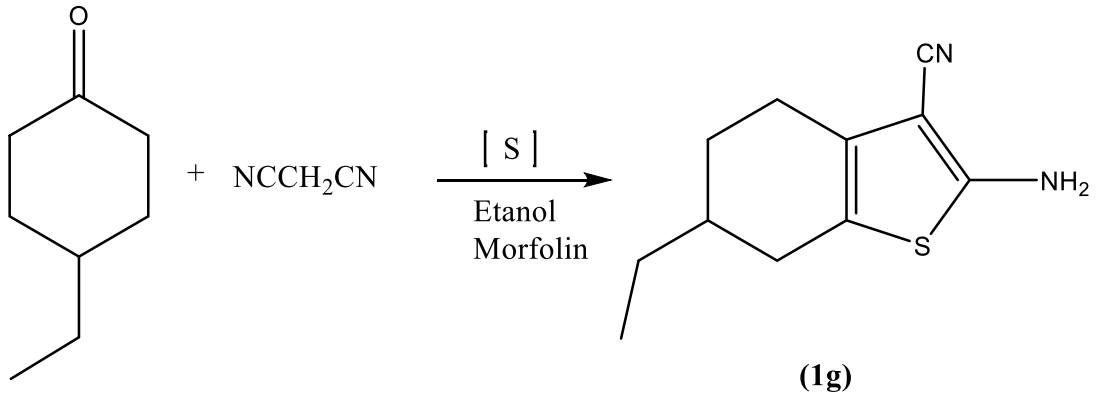
2.3.1.6. Etil 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofene-3-karboksilat (**1f**)



Şekil 2.7. **1f** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

Başlık **2.3.1**'de belirtildiği gibi **1f**'nin sentezi 4-metilsikloheksanon (1.12 g, 0.010 mol), etil 2-siyanoasetat (1.13 g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Turan, Bursal, Çolak ve Buldurun, 2015; Uludağ vd., 2022; Serdaroğlu, Uludağ, Çolak ve Rajkumar, 2023).

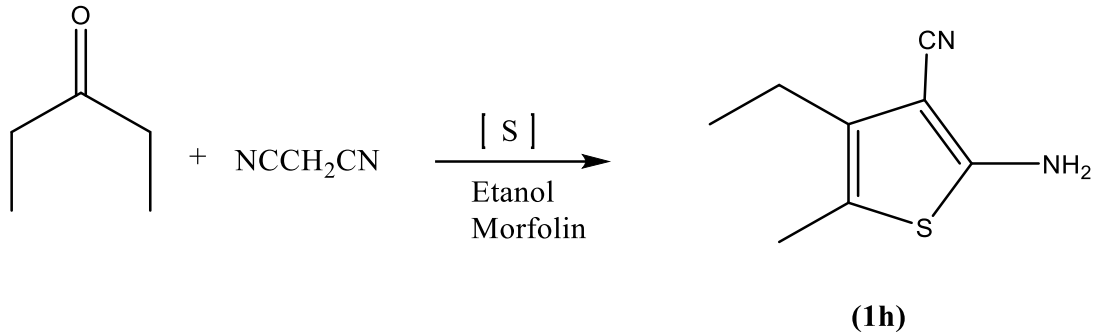
2.3.1.7. 2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (**1g**)



Şekil 2.8. **1g** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

Başlık **2.3.1**'de belirtildiği gibi **1g**'nin sentezi 4-etilsikloheksanon (1.26 g, 0.010 mol), malononitril (0.66 g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Duvauchelle, Meffre ve Benfodda, 2022).

2.3.1.8. 2-amino-4-etil-5-metiltiyofen-3-karbonitril (**1h**)

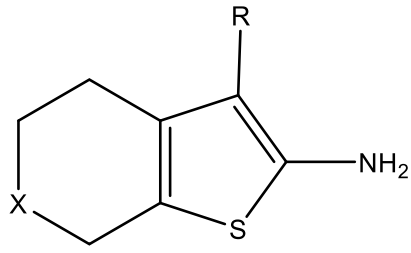


Şekil 2.9. **1h** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

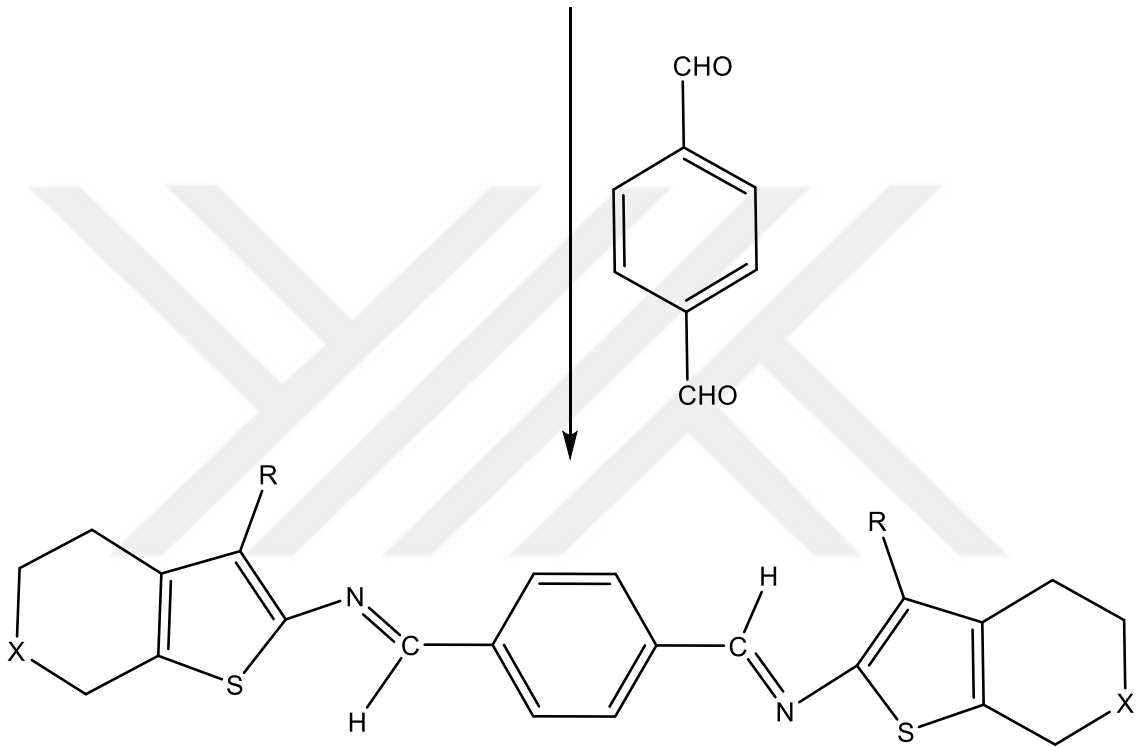
Başlık **2.3.1**'de belirtildiği gibi **1h**'nin sentezi 3-pentanon (0.86 g, 0.010 mol), malononitril (0.66 g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Puterová, Krutošíkov ve Végh, 2010; Mahdavi, Hosseini-Tabar, Rezaei-Seresht, Rezaei-Seresht ve Falanji, 2020; Duvachelle vd., 2022).

2.3.2. İmin bileşiklerinin hazırlanması (Genel yöntem) (2a-h)

Madde **2.3.1.**' de belirtildiği gibi hazırlanmış olan 2-aminotiyofen türevi bileşiğin (0.020 mol) ve tereftaldehit (0.010 mol, 1.34 g) 20 mL susuz etil alkol içerisinde 0.50 mL glacial asetik asit varlığında geri soğutucu altında 3 saat karıştırılarak kaynatıldı. Soğutulan karışımda çöken ürün süzüldü ve sulu etil alkol içerisinde kristallendirildi.



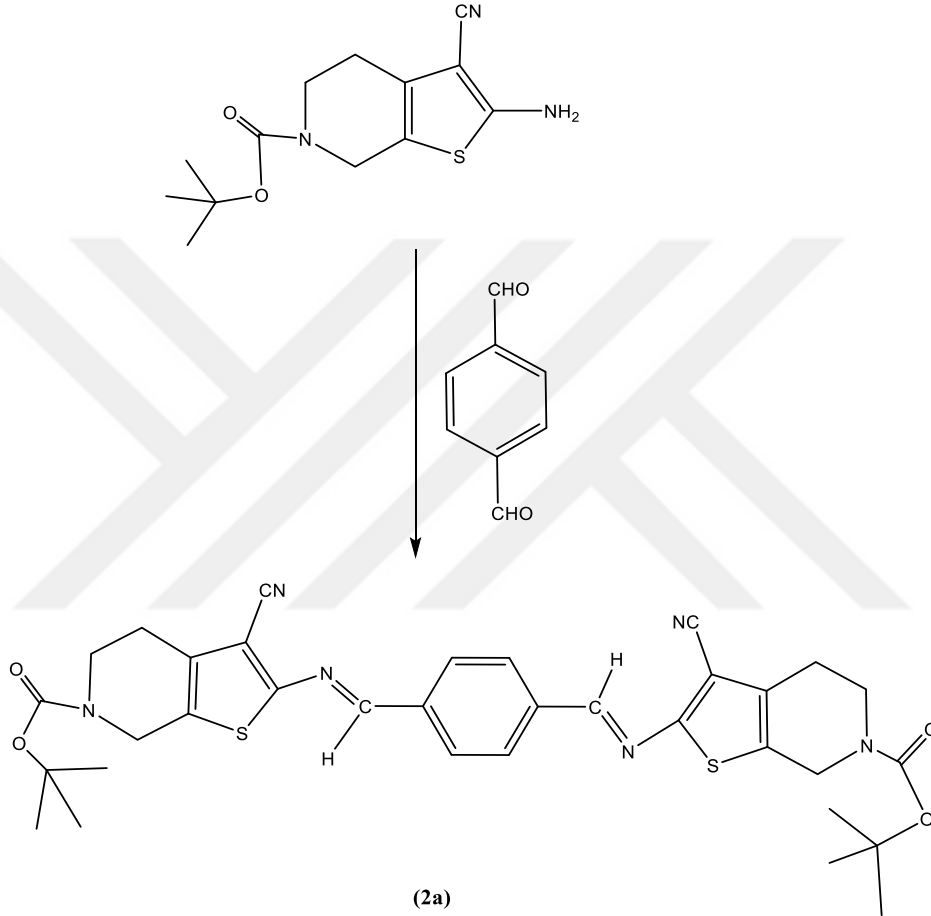
R: -CN, -COCH₃, -COCH₂CH₃



Şekil 2.10. İmin bileşiklerinin genel oluşum reaksiyonu

2.3.2.1. Di-tert-butil((1,4-fenilenebis(metanilliden))bis(azaniliden))bis(3-siyano-4,7-dihidrotyeno[2,3-c]piridin-6(5H)-karboksilat) (**2a**)

Başlık 2.3.1.1'de sentezlenen **1a** bileşiğinden 2.79 g (0.010 mol) ve tereftaldehitten 0.67 g (0.005 mol) alınarak başlık 2.3.2'de uygulanan genel sentez yöntemiyle **2a** bileşiği elde edildi (Verim: %78, EN: 123,7 °C).



Şekil 2.11. **2a** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 2957, 2878 (alifatik C-H), 2216 (CN), 1697 (CO), 1609 (CH=N).

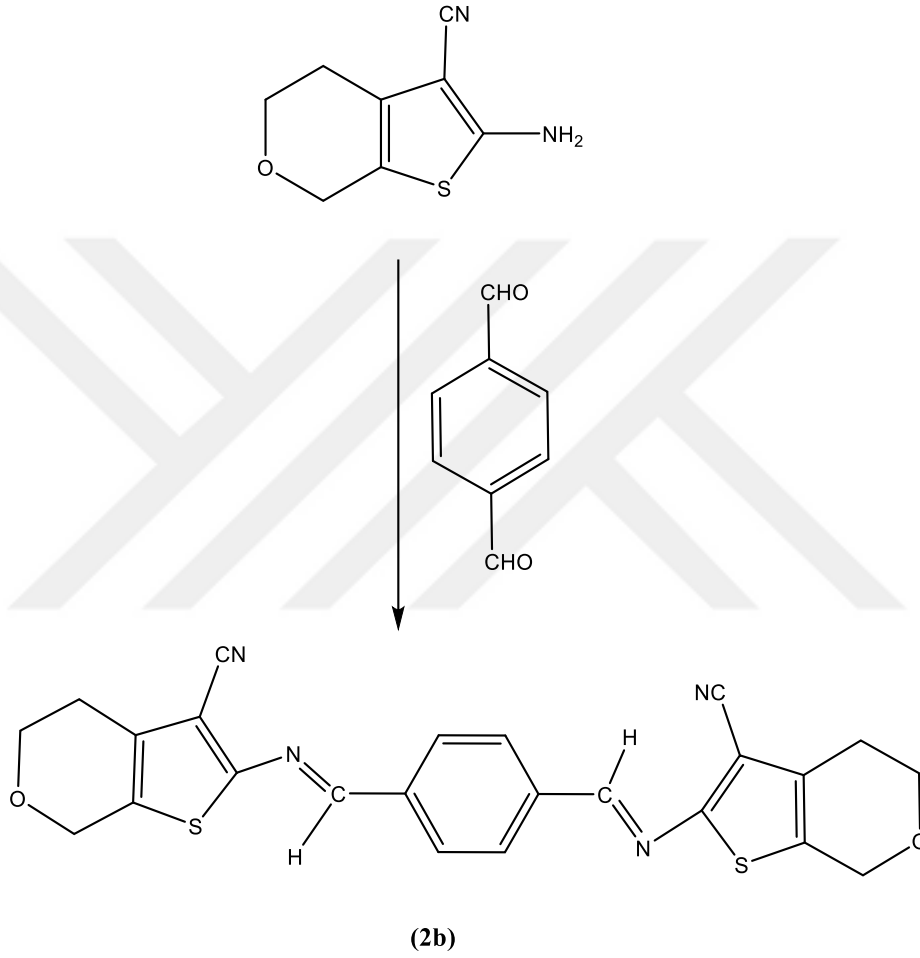
¹H NMR (CDCl₃-ppm): 8.50 ppm (s, 1H, CH), 8.12 ppm (d, 2H, Ar-H, J=8.16 Hz), 7.99 ppm (d, 2H, Ar-H, J=8.22 Hz), 4.36 (s, 2H, NCH₂), 3.68 (t, CH₂, 2H), 2.57 (t, CH₂, 2H), 1.48 ppm (s, 9H, CH₃).

Pozitif genlik : 35.47 (CH₃), 130.09(Ar-C), 135.13(Ar-C), 157.67 (CH=N), 159.14 (OCON)

Negatif genlik: 24.28 (CH₂), 28.34 (CH₂), 31.42 (CH₂), 109.12 (CCN), 133.85, 135.13, 138.51, 140.39, 153.55, 159.18.

2.3.2.2. ((1,4-fenilenbis(metaniliden))bis(azanillidene))bis(4,7-dihidro-5H-tiyeno[2,3-c]piran-3-karbonitril) (**2b**)

Başlık 2.3.1.2’de sentezlenen **1b** bileşiğinden 1.80 g (0.010 mol) ve tereftaldehitten 0.67 g (0.005 mol) alınarak başlık 2.3.2’de uygulanan genel sentez yöntemiyle **2b** bileşiği elde edildi (Verim: %72, EN: 116 °C).



Şekil 2.12. **2b** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 2949-2838 (alifatik C-H), 2224(CN), 1609 (CH=N).

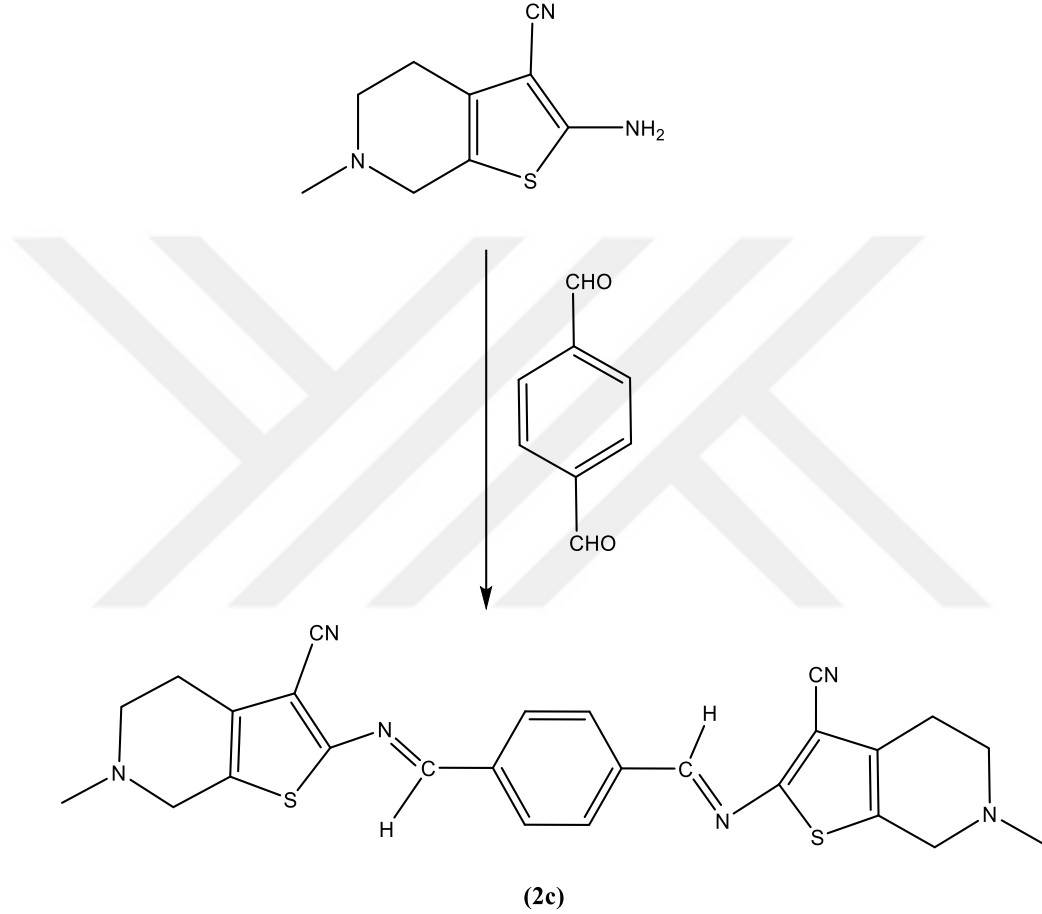
¹H NMR (CDCl₃-ppm): 8.48 ppm (s, 1H, CH), 8.11 ppm (d, 2H, Ar-H, J=8.23 Hz), 8.10 ppm (d, 2H, Ar-H, J=8.24 Hz), 4.51 (s, 2H, OCH₂), 3.93 (t, CH₂, 2H), 2.62 (t, CH₂, 2H).

Pozitif genlik: 129.94 (Ar-C), 160.45 (CH=N)

Negatif genlik: 26.83 (CH₂), 51.94 (CH₂), 53.16 (CH₂), 104.76 (CCN), 114.16, 130.16, 162.33, 166.08.

2.3.2.3. ((1,4-fenilenbis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril) (**2c**)

Başlık 2.3.1.3'de sentezlenen **1c** bileşiğinden 1.93 g (0.010 mol) ve tereftaldehitten 0.67 g (0.005 mol) alınarak başlık 2.3.2'de uygulanan genel sentez yöntemiyle **2c** bileşiği elde edildi (Verim: %77, EN: 123,6 °C).



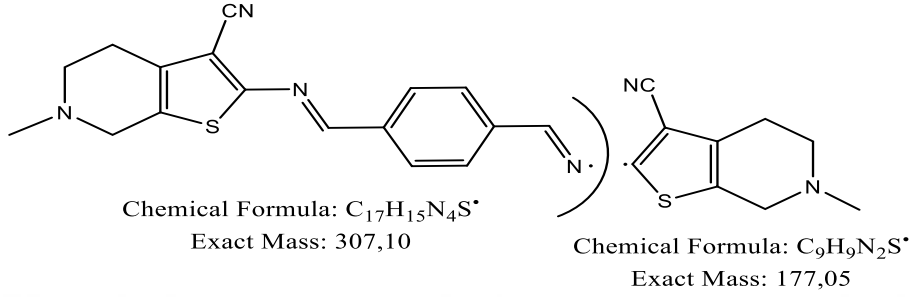
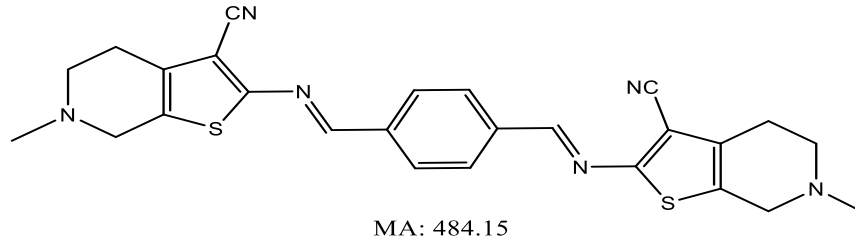
Şekil 2.13. 2c bileşiğinin oluşum reaksiyonu

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2985-2875 (alifatik C-H), 2217 (CN), 1622 (CH=N).

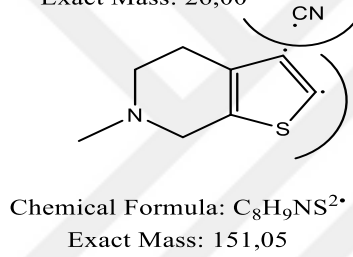
¹H NMR (CDCl₃-ppm): 8.46 ppm (s, 1H, CH), 8.08 ppm (d, 1H, Ar-H, J= 8.15 Hz), 7.95 ppm (d, 1H, Ar-H, J=8.19 Hz), 3.35 (s, CH₂, 2H), 2.77 ppm (t, 2H, CH₂), 2.61 ppm (t, 2H, CH₂), 2.43 ppm (s, 3H, CH₃).

Pozitif genlik: 45.24 (NCH₃), 129.80 (Ar-C), 157.67 (CH=N)

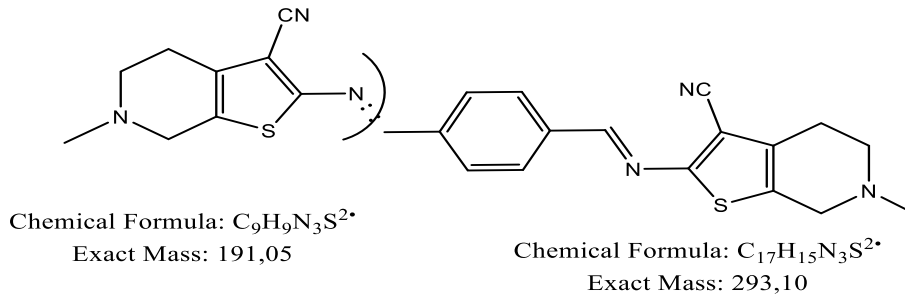
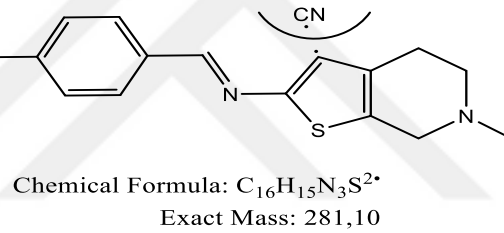
Negatif genlik: 24.59 (CH₂), 51.47 (CH₂), 53.06 (CH₂) 106.95, 114.76, 117.57, 133.84, 137.60, 139.48, 160.45.



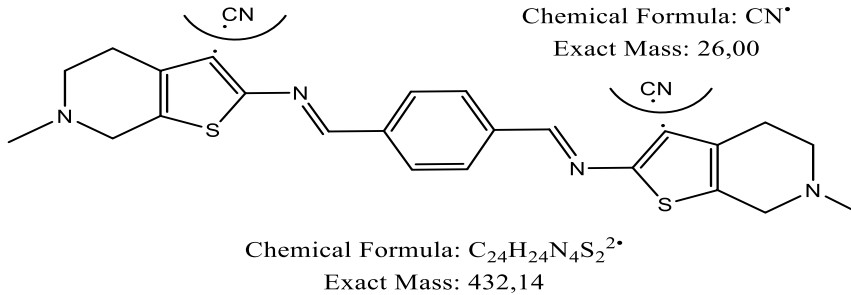
Chemical Formula: CN^+
Exact Mass: 26,00



Chemical Formula: CN^+
Exact Mass: 26,00



Chemical Formula: CN^+
Exact Mass: 26,00

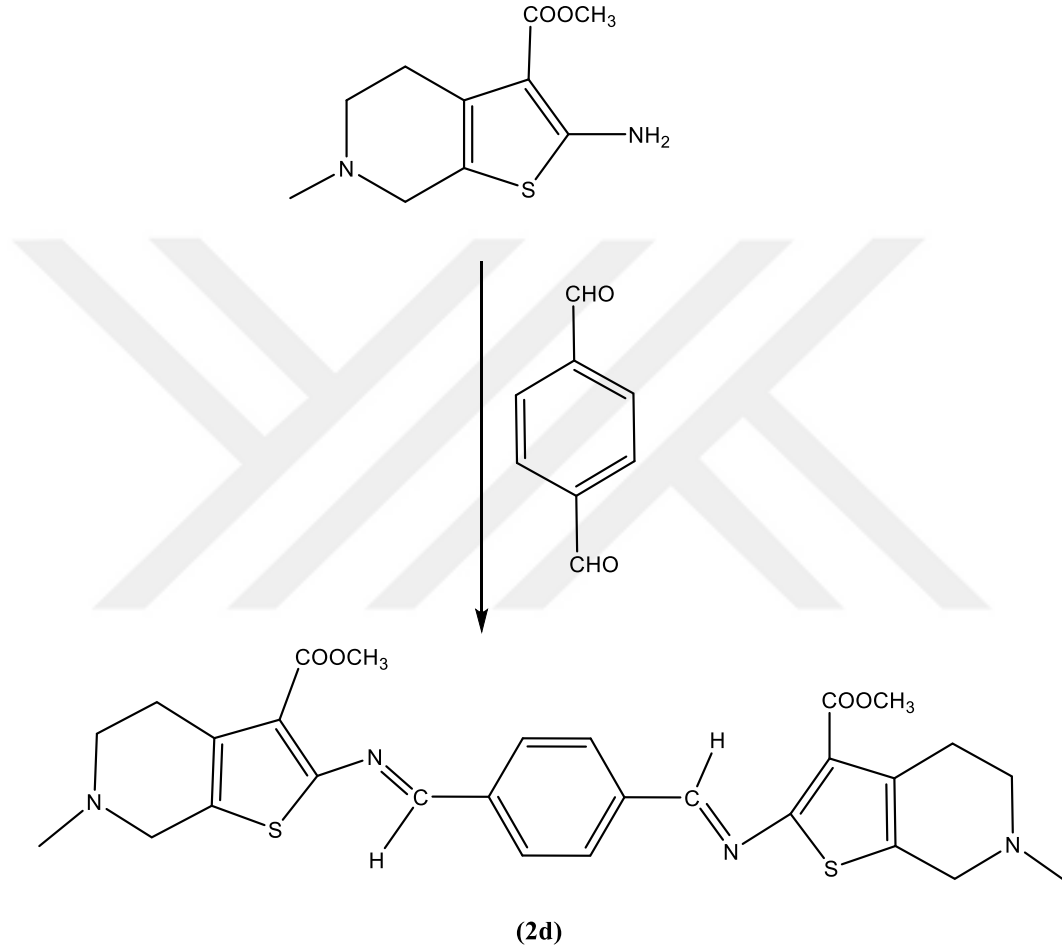


Chemical Formula: CN^+
Exact Mass: 26,00

Şekil 2.14. 2c bileşiğine ait kütle spektrumuna göre molekül bölünmeleri

2.3.2.4. Dimetil ((1,4-fenilenebis(metaniliden))bis(azanillidene))bis(6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat) (**2d**)

Başlık 2.3.1.4'de sentezlenen **1d** bileşiğinden 2.26 g (0.010 mol) ve tereftaldehitten 0.67 g (0.005 mol) alınarak başlık 2.3.2'de uygulanan genel sentez yöntemiyle **2d** bileşiği elde edildi (Verim: %78, EN: 101,7 °C).



Şekil 2.15. **2d** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 2871, 2822 (alifatik C-H), 1687 (CO), 1608 (CH=N).

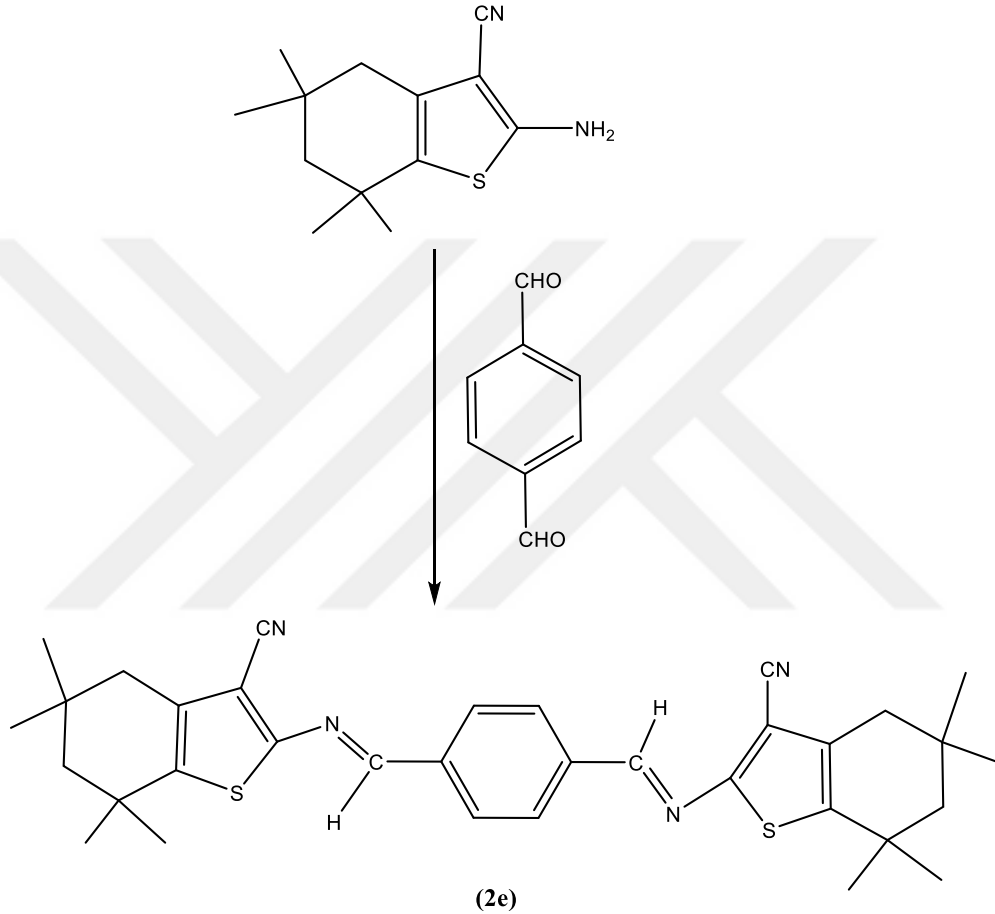
¹H NMR (CDCl₃-ppm): 8.38 ppm (s, 1H, CH), 8.02 ppm (d, 1H, Ar-H), 7.96 ppm (d, 1H, Ar-H), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.31 (s, CH₂, 2H), 2.79 ppm (t, 2H, CH₂), 2.62 ppm (t, 2H, CH₂), 2.40 ppm (s, 3H, NCH₃)

Pozitif genlik: 45.25 (NCH₃), 51.48 (OCH₃), 130.69 (Ar-C), 159.85 (CH=N)

Negatif genlik: 27.66 (CH₂), 52.08 (CH₂), 53.66 (CH₂), 105.37, 130.99, 161.43, 165.48

2.3.2.5. ((1,4-fenilenbis(metaniliden))bis(azaniliden))bis(5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-[b]tiyofen-3-karbonitril) (**2e**)

Başlık 2.3.1.5'de sentezlenen **1e** bileşiğinden 2.67 g (0.010 mol) ve tereftaldehitten 0.67 g (0.005 mol) alınarak başlık 2.3.2'de uygulanan genel sentez yöntemiyle **2e** bileşiği elde edildi (Verim: %83, EN: 248,6 °C).



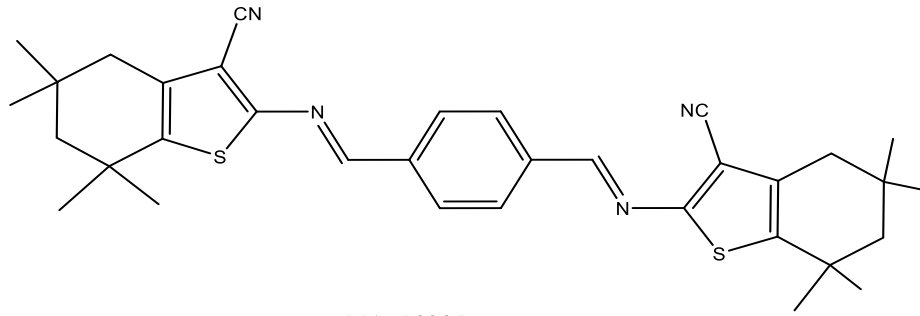
Şekil 2.16. 2e bileşiğinin oluşum reaksiyonu

FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 2948, 2909 (alifatik C-H), 2225 (CN), 1590 (CH=N).

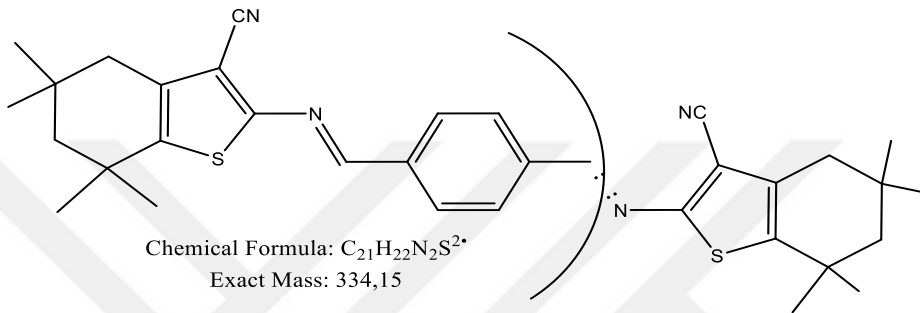
¹H NMR (CDCl₃-ppm): 8.47 ppm (s, 1H, CH), 8.08 ppm (d, 1H, Ar-H), 7.96 ppm (d, 1H, Ar-H), 2.46 (s, CH₂, 2H), 1.62 ppm (s, 2H, CH₂), 1.35 ppm (s, 6H, CH₃), 1.06 ppm (s, 6H, CH₃)

Pozitif genlik: 29.50 (CH₃), 34.27 (CH₃), 129.49 (Ar-C), 156.69 (CH=N).

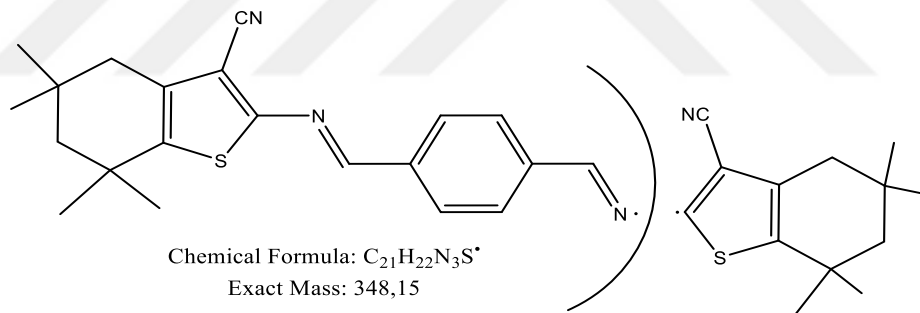
Negatif genlik: 38.33 (CH₂), 51.49 (CH₂), 114.46, 133.84, 138.20, 140.09, 144.15, 158.85.



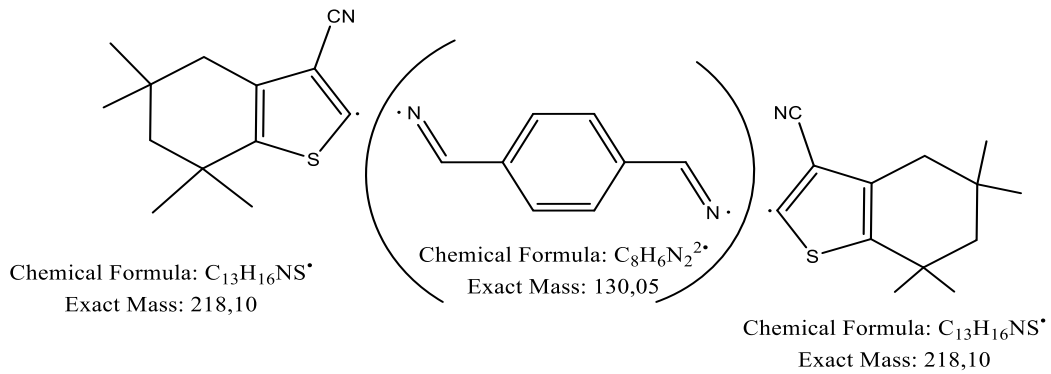
MA: 566,25



Chemical Formula: $C_{13}H_{16}N_2S^{2+}$
Exact Mass: 232,10



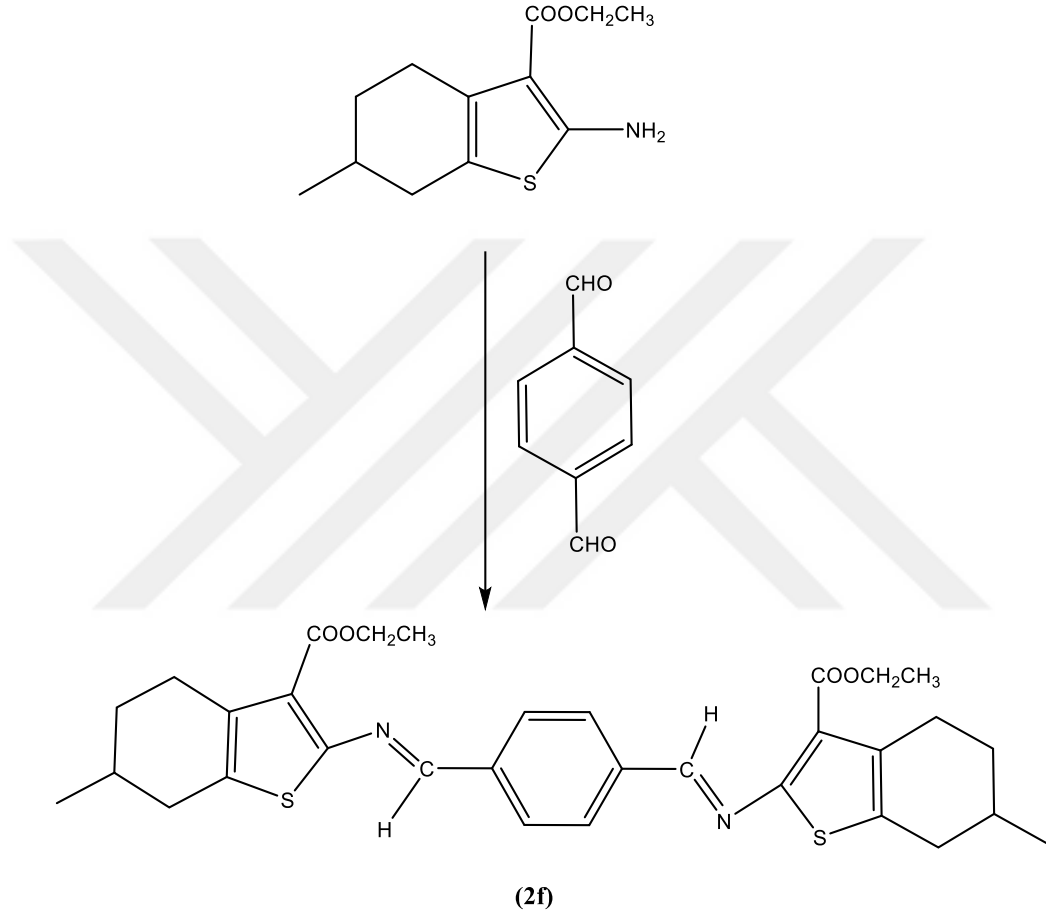
Chemical Formula: $C_{13}H_{16}NS^+$
Exact Mass: 218,10



Şekil 2.17. 2e bileşiğine ait kütle spektrumuna göre molekül bölünmeleri

2.3.2.6. Dietil ((1,4-fenilenebis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo-[b]tiyofene-3-karboksilat) (**2f**)

Başlık 2.3.1.6'da sentezlenen **1f** bileşiğinden 2.39 g (0.010 mol) ve tereftaldehitten 0.67 g (0.005 mol) alınarak başlık 2.3.2'de uygulanan genel sentez yöntemiyle **2f** bileşiği elde edildi (Verim: %82, EN: 188,1 °C).



Şekil 2.18. **2f** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2950-2883 (alifatik C-H), 1701 (CO), 1602 (CH=N).

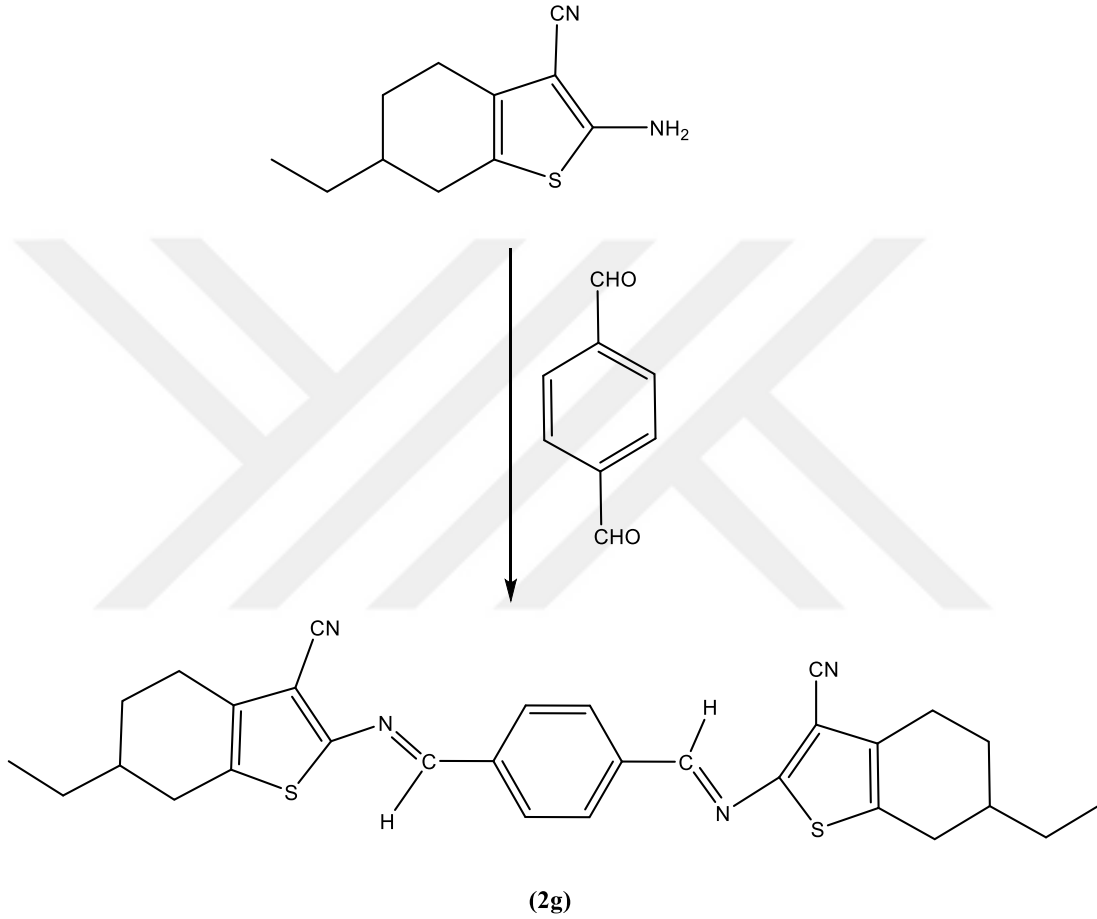
¹H NMR (CDCl₃-ppm): 8.36 ppm (s, 1H, CH), 7.92 ppm (2H, Ar-H), 4.37 ppm (q, 2H, CH₂CH₃), 2.85 ve 2.33 ppm (dt 4H, CH₂), 1.90 ppm (t, 2H, CH₂), 1.38 ppm (t, 3H, CH₃), 1.36 ppm (m, 1H, CHCH₃), 1.07 (d, 3H, CH₃).

Pozitif genlik: 14.21 (CH₂CH₃), 21.13 (CHCH₃), 28.94 (CH), 129.11 (Ar-C), 156.09 (CH=N).

Negatif genlik: 25.18 (CH₂), 30.82 (CH₂), 33.67 (CH₂), 126.03, 131.37, 134.75, 138.51, 153.91, 163.91

2.3.2.7. ((1,4-fenilenbis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo-[b]tiyofen-3-karbonitril) (**2g**)

Başlık 2.3.1.7'de sentezlenen **1g** bileşiğinden 2.06 g (0.010 mol) ve tereftaldehitten 0.67 g (0.005 mol) alınarak başlık 2.3.2'de uygulanan genel sentez yöntemiyle **2g** bileşiği elde edildi (Verim: %83, EN: 231,9 °C).



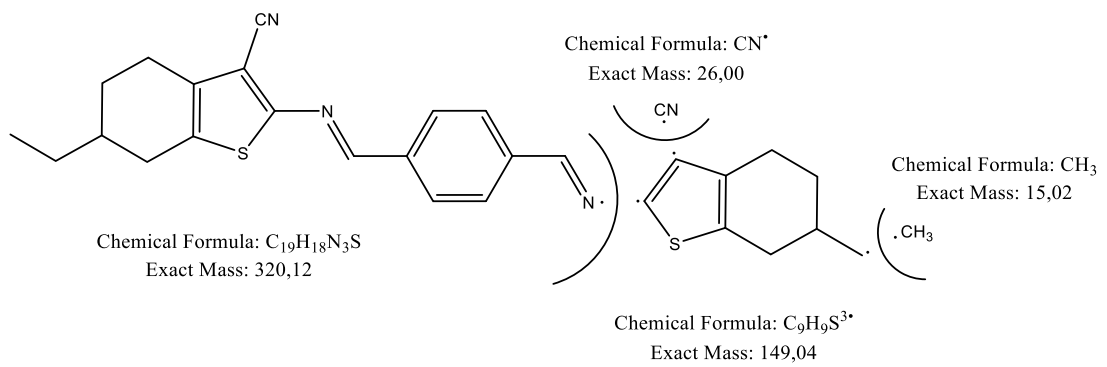
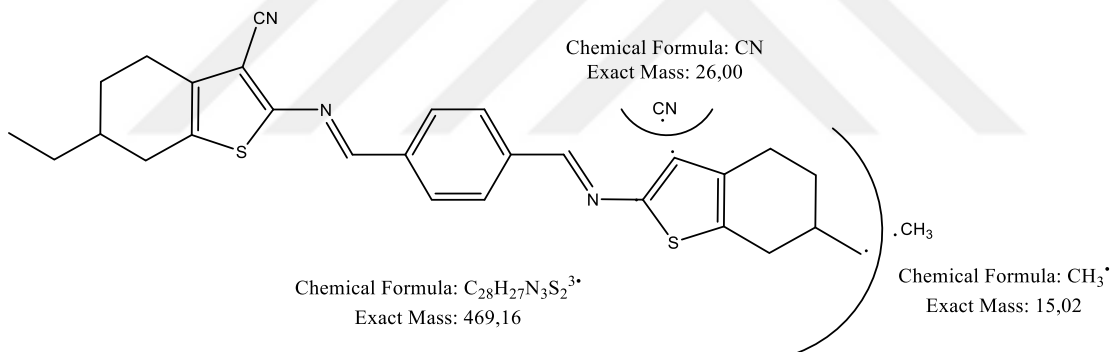
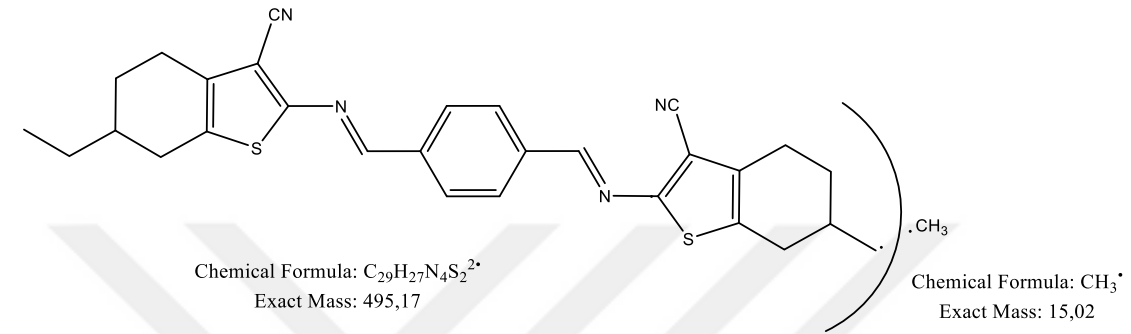
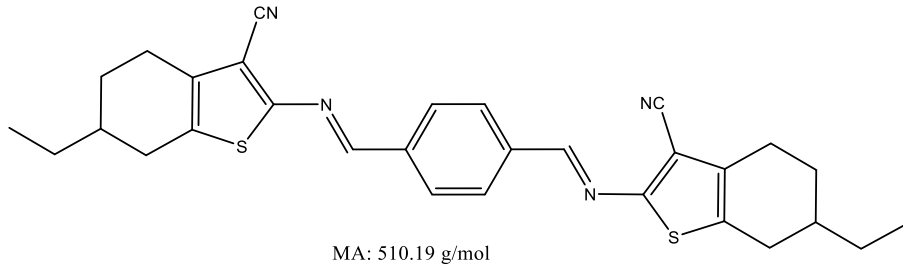
Şekil 2.19. **2g** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2960, 2875 (alifatik C-H), 2217 (CN), 1609 (CH=N).

¹H NMR (CDCl₃-ppm): 8.44 ppm (s, 1H, CH), 8.08 ppm (d, 1H, Ar-H, j=8.12 Hz), 7.98 ppm (d, 1H, Ar-H, 8.15 Hz), 2.81 ppm (t, 2H, CH₂), 2.61 ve 2.36 ppm (dt, 2H, CH₂), 2.02 ve 1.73 ppm (dm, 2H, CH₂), 1.43 ppm (m, 1H, CHCH₂CH₃), 0.98 ppm (t, 3H, CH₃).

Pozitif genlik: 11.12 (CH₃), 36.15 (CH), 129.79 (Ar-C), 157.00 (CH=N).

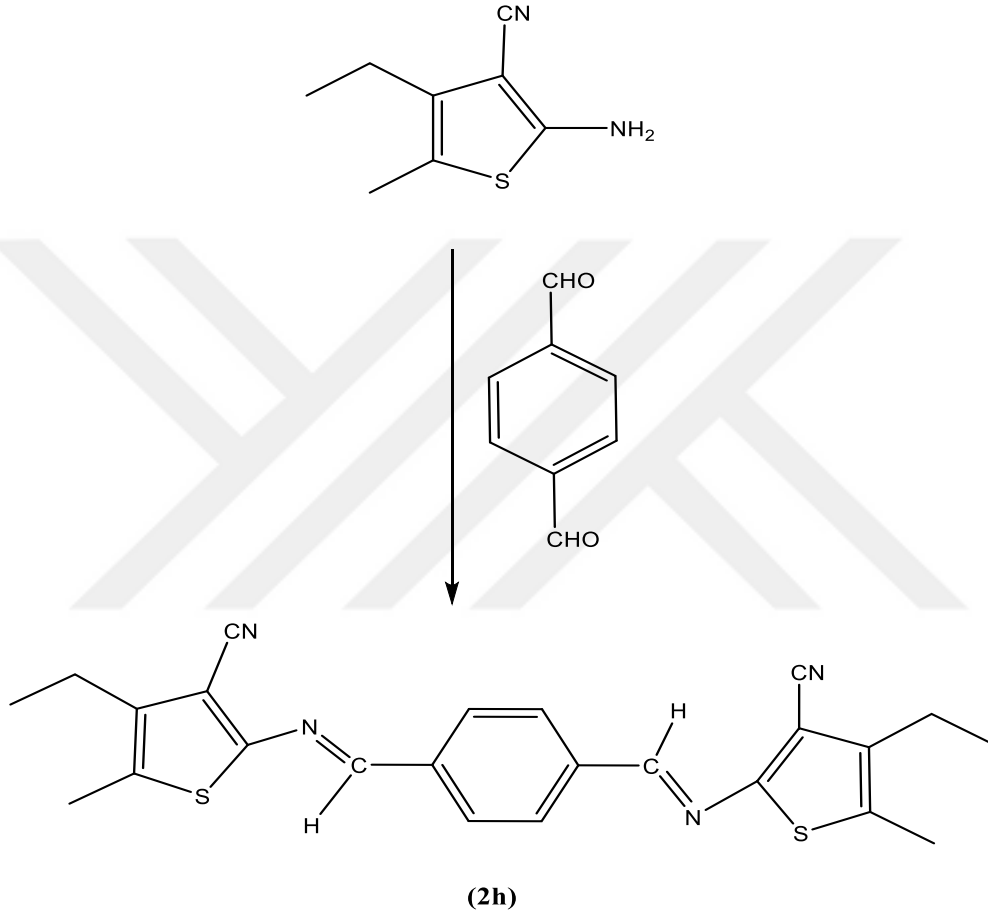
Negatif genlik: 23.97 (CH₂), 28.59 (CH₂), 31.44 (CH₂), 113.78, 133.54, 136.73, 138.51, 139.79, 158.07.



Şekil 2.20. 2g bileşiğine ait kütle spektrumuna göre molekül bölünmeleri

2.3.2.8. ((1,4-fenilenebis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(4-etil-5-metiltiyofen-3-karbonitril) (**2h**)

Başlık 2.3.1.8'de sentezlenen **1h** bileşiğinden 1.66 g (0.010 mol) ve tereftaldehitten 0.67 g (0.005 mol) alınarak başlık 2.3.2'de uygulanan genel sentez yöntemiyle **2h** bileşiği elde edildi (Verim: %77, EN: 285,9 °C).



Şekil 2.21. **2h** bileşiğinin oluşum reaksiyonu

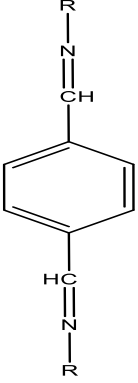
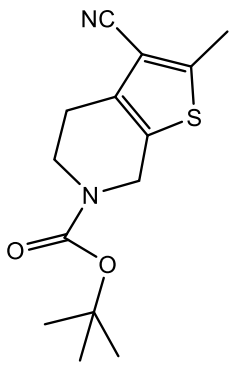
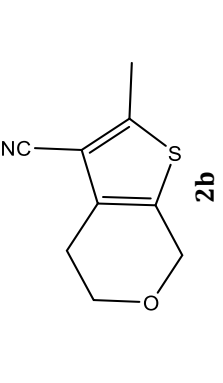
FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2960, 2932 (alifatik C-H), 2219 (CN), 1602 (CH=N).

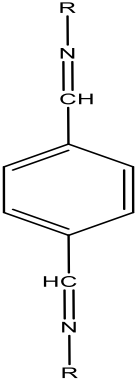
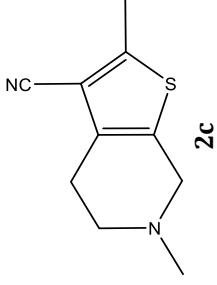
¹H NMR (CDCl₃-ppm): 8.44 ppm (s, 1H, CH), 8.09 ppm (d, 1H, Ar-H, J=8.20 Hz), 7.96 (d, 2H, Ar-H, J= 8.24 Hz), 2.66 (q, 2H, CH₂), 1.21 ppm (t, 3H, CH₂CH₃), 2.39 (s, 3H, CH₃).

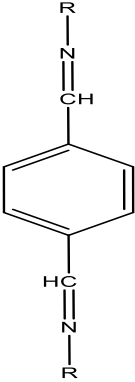
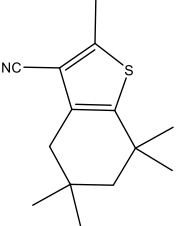
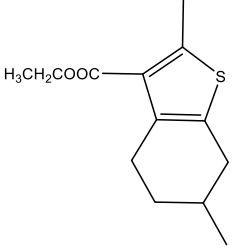
Pozitif genlik: 13.30, 14.51, 129.65, 157.97, 158.27

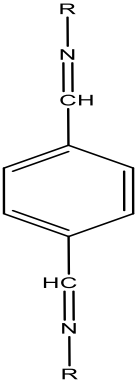
Negatif genlik: 21.12 (CH₂), 109.42, 114.39, 130.77, 138.28, 139.78

Tablo 2.1. Sentezlenen imin bileşiklerinin spektrum değerleri

| | FT-IR | ¹ H NMR | ¹³ C APT | |
|--|--|---|---|--|
| | | | POZİTİF GENLİK | NEGATİF GENLİK |
|  | <p>2957, 2878 (alifatik C-H) 2216 (CN) 1697 (CO) 1609 (CH=N)</p> | <p>8.50 ppm (s, 1H, CH), 8.12 ppm (d, 2H, Ar-H, J=8.16 Hz), 7.99 ppm (d, 2H, Ar-H, J=8.22 Hz), 4.36 ppm (s, 2H, NCH₂), 3.68 ppm (t, CH₂, 2H), 2.57 ppm (t, CH₂, 2H), 1.48 ppm (s, 9H, CH₃).</p> | <p>35.47 (CH₃), 130.09(Ar-C), 135.13(Ar-C), 157.67(CH=N), 159.14(OCON)</p> | <p>24.28 (CH₂), 28.34 (CH₂), 31.42 (CH₂), 109.12 (CCN), 133.85, 135.13, 138.51, 140.39, 153.55, 159.18.</p> |
|  <p style="text-align: center;">2a</p> | <p>2949-2838 (alifatik C-H) 2224 (CN) 1609 (CH=N)</p> | <p>8.48 ppm (s, 1H, CH), 8.11 ppm (d, 2H, Ar-H, J=8.23 Hz), 8.10 ppm (d, 2H, Ar-H, J=8.24 Hz), 4.51 ppm (s, 2H, OCH₂), 3.93 ppm (t, CH₂, 2H), 2.62 ppm (t, CH₂, 2H).</p> | <p>129.94 (Ar-C), 160.45 (CH=N)</p> | <p>26.83 (CH₂), 51.94 (CH₂), 53.16 (CH₂), 104.76 (CCN), 114.16, 130.16, 162.33, 166.08.</p> |
|  <p style="text-align: center;">2b</p> | | | | |

| | FT-IR | ¹ H NMR | ¹³ C APT | |
|--|--|---|---|---|
| | | | POZITIF GENLIK | NEGATIF GENLIK |
|  | <p>2985-2875 (alifatik C-H) 2217 (CN) 1622 (CH=N)</p> | <p>8.46 ppm (s, 1H, CH), 8.08 ppm (d, 1H, Ar-H, J= 8.15 Hz), 7.95 ppm (d, 1H, Ar-H, J=8.19 Hz), 3.35 ppm (s, CH₂, 2H), 2.77 ppm (t, 2H, CH₂), 2.61 ppm (t, 2H, CH₂), 2.43 ppm (s, 3H, CH₃).</p> | <p>45.24 (NCH₃), 129.80 (Ar-C), 157.67 (CH=N)</p> | <p>24.59 (CH₂), 51.47 (CH₂), 53.06 (CH₂) 106.95, 114.76, 117.57, 133.84, 137.60, 139.48, 160.45.</p> |
|  <p>2c</p> | <p>2871, 2822 (Alifatik C-H) 1687 (CO) 1608 (CH=N)</p> | <p>8.38 ppm (s, 1H, CH), 8.02 ppm (d, 1H, Ar-H), 7.96 ppm (d, 1H, Ar-H), 3.75 ppm (s, 3H, OCH₃), 3.31 ppm (s, CH₂, 2H), 2.79 ppm (t, 2H, CH₂), 2.62 ppm (t, 2H, CH₂), 2.40 ppm (s, 3H, NCH₃)</p> | <p>45.25 (NCH₃), 51.48 (OCH₃), 130.69 (Ar-C), 159.85 (CH=N)</p> | <p>27.66 (CH₂), 52.08 (CH₂), 53.66 (CH₂), 105.37, 130.99, 161.43, 165.48</p> |

| | FT-IR | ¹ H NMR | ¹³ C APT | |
|--|---|---|---|--|
| | | | POZİTİF GENLİK | NEGATİF GENLİK |
|  <p>R</p> | 2948, 2909 (alifatik C-H) 2225 (CN) 1590 (CH=N) | 8.47 ppm (s, 1H, CH), 8.08 ppm (d, 1H, Ar-H), 7.96 ppm (d, 1H, Ar-H), 2.46 ppm (s, CH ₂ , 2H), 1.62 ppm (s, 2H, CH ₂), 1.35 ppm (s, 6H, CH ₃), 1.06 ppm (s, 6H, CH ₃) | 29.50 (CH ₃), 34.27 (CH ₃), 129.49 (Ar-C), 156.69 (CH=N). | 38.33 (CH ₂), 51.49 (CH ₂), 114.46, 133.84, 138.20, 140.09, 144.15, 158.85. |
|  <p>2e</p> | 2950-2883 (alifatik C-H) 1701 (CO) 1602 (CH=N) | 8.36 ppm (s, 1H, CH), 7.92 ppm (2H, Ar-H), 4.37 ppm (q, 2H, CH ₂ CH ₃), 2.85 ve 2.33 ppm (dt 4H, CH ₂), 1.90 ppm (t, 2H, CH ₂), 1.38 ppm (t, 3H, CH ₃), 1.36 ppm (m, 1H, CHCH ₃), 1.07 ppm (d, 3H, CH ₃). | 14.21 (CH ₂ CH ₃), 21.13 (CHCH ₃), 28.94 (CH), 129.11 (Ar-C), 156.09 (CH=N). | 25.18 (CH ₂), 30.82 (CH ₂), 33.67 (CH ₂), 126.03, 131.37, 134.75, 138.51, 153.91, 163.91 |
|  <p>2f</p> | | | | |

| | FT-IR | ¹ H NMR | ¹³ C APT | |
|---|---|--|---|---|
| | | | POZİTİF GENLİK | NEGATİF GENLİK |
|  | | | | |
| R | 2960, 2875 (alifatik C-H) 2217 (CN) 1609 (CH=N) | 8.44 ppm (s, 1H, CH), 8.08 ppm (d, 1H, Ar-H, j=8.12 Hz), 7.98 ppm (d, 1H, Ar-H, 8.15 Hz), 2.81 ppm (t, 2H, CH ₂), 2.61 ve 2.36 ppm (dt, 2H, CH ₂), 2.02 ve 1.73 ppm (dm, 2H, CH ₂), 1.43 ppm (m, 1H, CHCH ₂ CH ₃), 0.98 ppm (t, 3H, CH ₃). | 11.12 (CH ₃), 36.15 (CH), 129.79 (Ar-C), 157.00 (CH=N) | 23.97 (CH ₂), 28.59 (CH ₂), 31.44 (CH ₂), 113.78, 133.54, 136.73, 138.51, 139.79, 158.07. |
| R | 2960, 2932 (alifatik C-H) 2219 (CN) 1602 (CH=N) | 8.44 ppm (s, 1H, CH), 8.09 ppm (d, 1H, Ar-H, j=8.20 Hz), 7.96 ppm (d, 2H, Ar-H, j=8.24 Hz), 2.66 ppm (q, 2H, CH ₂), 1.21 ppm (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.39 ppm (s, 3H, CH ₃). | 13.30, 14.51, 129.65, 157.97, 158.27 | 21.12 (CH ₂), 109.42, 114.39, 130.77, 138.28, 139.78 |

SONUÇ VE YORUM

Çalışmalarımızın ilk aşaması olan 2-aminotiyofen bileşikleri daha önceden verilen literatürler doğrultusunda sentezlenmiş ve yayın haline getirilmiş olan bileşiklerdir. Ancak bu amin bileşiklerin tereftaldehit ile ilgili çalışmalarına rastlanılmamıştır. Amacımız literatüre yeni bileşikler kazandırarak bu bileşiklerin uygulama alanlarının araştırılmasıdır.

Bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde 2985 cm^{-1} ilâ 2822 cm^{-1} aralığında alifatik karbon-hidrojen gerilmesine ait piklerin olduğu görülmektedir. CN grubu içeren bileşiklerin 2225 cm^{-1} ilâ 2216 cm^{-1} aralığında çıktığı görülmüştür. Karbonil bileşiklerinin 1701 cm^{-1} ilâ 1697 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. Bileşiklerin imin gruplarının, (CH=N), 2,2'-(((1E,1'E)-1,4-fenilenbis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril) bileşiğine ait 1622 cm^{-1} de çıktığı, diğer bileşiklere ait (CH=N) imin gerilme titreşiminin 1610 cm^{-1} ilâ 1602 cm^{-1} aralığında olduğu görülmüştür.

Bileşiklerin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, imin protonlarının (CH=N), 8.50 - 8.36 ppm aralığında ve düşük alanda çıktığı görülmüştür. Bileşiklere ait aromatik protonların 8.12-7.96 aralığında çıktığı gözlemlendi. Amin bileşiklerine ait protonlar hedeflenen yerlerde çıktığı görüldü. Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C APT spektrumları alındığında üzerinde hidrojen olmayan karbon ve CH_2 karbonlarının negatif genlikte, üzerinde bir hidrojen atomu olan karbonun (CH), ve üzerinde üç hidrojen atomu bulunan karbonun (CH_3) pozitif genlikte çıktığı gözlemlenmiştir. İmin karbonunun $160.45 - 156.09$ ppm aralığında çıktığı görülmüştür. Aromatik halkadaki hidrojen bulunan karbon atomlarının $129.11 - 130.09$ ppm aralığında pozitif genlikte çıktığı gözlemlenmiştir. Aromatik halkadaki üzerinde hidrojen atomu bulunmayan karbon atomuna ait pikin $158.07 - 165.48$ ppm aralığında ve negatif genlikte çıktığı gözlemlenmiştir.

Bileşiklerimizden ((1,4-fenilenbis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril) **(2c)**, ((1,4-fenilenbis(metaniliden))bis(azaniliden))bis(5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril) **(2e)** ve ((1,4-fenilenbis(metanilliden))bis(azanilliden))bis(6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo-[b]tiyofen-3-karbonitril) **(2g)** adlı bileşiklerin kütle spektrumları alınmıştır. Kütle spektrumları incelendiğinde bileşiğimize ait moleküler iyon pikleri ile parçalanma ürünleri görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ahmadi, R. A. ve Amani, S. (2012). Synthesis, Spectroscopy, Thermal Analysis, Magnetic Properties And Biological Activity Studies of Cu (II) and Co (II) Complexes With Schiff Base Dye Ligands. *Molecules*, 17(6), 6434-6448.
- Ak, Y. (2015). Aminotiyofen Türevi Maddelerin Sentezi Bu Maddelerin İmidazolidin-2,4-dion ile Diazolanarak Kenetlenmesi ve Korozyona Karşı İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Akdeniz, A. (2022). Schiff Bazları Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Katalizör Etkisinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi). Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muş.
- Ali, A.M., Ghanim, H.T. ve Said, M.H. (2015). Synthesis And Identification Of Schiff Bases Ligands As Derivatives For Terephaldehyde And Studies It's Complexes With Some Elemintes. *Journal of Applied, Physical and Biochemistry Research (JAPBR)*, 1(1), 9-16.
- Altıner, S. (2015). Amino Tiyofen Bileşiklerinden İmin Bileşiklerinin Sentezlenmesi Ve Spektroskopik Olarak İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum. 39-55.
- Altundaş, A., Sarı, N., Çolak, N. ve Ögütcü, H. (2010). Synthesis and biological activity of new cycloalkylthiophene-Schiff bases and their Cr(III) and Zn(II) complexes. *Medicinal Chemistry Research*, 19(6), 576-588, DOI: 10.1007/s00044-009-9214-8
- Atakol, O. (1986). O, O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aurelio, L., Valant, C., Figler, H., Flynn, B.L., Linden, J., Sexton, P.M., ... Scammells, P.J. (2009). 3- and 6-Substituted 2-amino-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridines as A₁ adenosine receptor allosteric modulators and antagonists. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 17(20), 7353-7361.
- Bağcıer, Z. (2013). Bazı Furfural türevlerinin (Aminometil) Polistiren'e takılması ve enzim immobilizasyon özelliklerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bal, M. (2010). Yeni azo-Schiff Bazı Türü Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Genotoksik Özelliklerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Bal, M. ve Ceyhan G. (2014). Synthesis and X-ray power diffraction, electrochemical and genotoxic properties of a new azo-Schiff base and its metal complexes. *Turkish Journal of Chemistry*. 38, 222-241.
- Barbarella, G., Melucci, M. ve Sotgiu, G. (2005). The versatile thiophene: An overview of recent research on thiophene-based materials. *Advanced Materials*, 17, 1581-1593.
- Beyer, H. (1980). Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, Stuttgart 174-177.
- Blanz, E.J. ve French, F.A. (1968). *Cancer Research*, 28, 2419-2422.

- Bondock, S., Fadaly, W., ve Metwally, M.A. (2010). Synthesis and antimicrobial activity of some new thiazole, thiophene and pyrazole derivatives containing benzothiazole moiety. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45: 3692-3701.
- Brown, W.H. (1995). *Organic Chemistry*, Saunders College Publishing, 674-675.
- Buldurun, K., Turan, N., Bursal, E., Aras, A., Mantarçı, A., Çolak, N., ... Gülçin, İ. (2021). Synthesis, characterization, powder X-ray diffraction analysis, thermal stability, antioxidant properties and enzyme inhibitions of M(II)-Schiff base ligand complexes, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39(17), 6480-6487.
- Buldurun, K., Turan, N., Savcı, A. ve Çolak, N. (2019). Synthesis, structural characterization and biological activities of metal(II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromosalicylaldehyde: Ru(II) complexes transfer hydrogenation. *Journal of Saudi Chemical Society*, 23 (2), 205-214.
- Buldurun, K., Turan, N., Savcı, A., Alan, Y. ve Çolak, N. (2022). Synthesis, Characterization, X-Ray Diffraction Analysis of A Tridentate Schiff Base Ligand and Its Complexes with Co(II), Fe(II), Pd(II) and Ru(II). *Bioactivity Studies Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 41 (8).
- Cozzi, P.G. (2004). Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chemical Society Reviews*, 33, 410.
- Çolak, N., Gündüzalp, A. B., Mamaş, S., Akkaya, D. ve Kaya, K. (2016). Synthesis, spectroscopic studies and electrochemical properties of Schiff bases derived from 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde with methyl 2-amino-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carboxylate. *Bulgarian Chemical Communications*, 48(C), 20-26.
- Çolak, N., Gündüzalp, A.B., Mamaş, S., Akkaya, D. ve Kaya, K. (2016). Synthesis, spectroscopic studies and electrochemical properties of Schiff bases derived from 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde with methyl-2-amino-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydro- benzo[b]thiophene-3-carboxylate, *Bulgarian Chemical Communications*, 48, 20-26.
- Çolak, N., Köse, D.A., Marım, N., Celik, Ö. ve Hökelek, T. (2013). Ethyl 2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]-pyridine-3-carboxylate. *Crystallographica Section F:Structural*, 69, 1116-1117.
- Dadakdeniz, F. (2007). Halotiyofen Moleküllerinin Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Das, S., Das, V.K., Saikia, L. Ve Thakur, A.J. (2012). Environment-friendly and solvent-free synthesis of symmetrical bis-imines under microwave irradiation. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 5(3), 457-474.
- Dede, B. (2007). Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı.
- Demirel, B. (2016). Poli-Schiff Bazı Pt(IV) Komplekslerinin Sentez Ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.

- Duvauchelle, V., Meffre, P. ve Benfodda, Z. (2022). Green methodologies for the synthesis of 2-aminothiophene. *Environmental Chemistry Letters*, 21, 597-621
- Eicher, T., Hauptmann, S. ve Speicher, A. (2003). *The Chemistry of Heterocycles*, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 3527307206.
- Erdoğan, D. (2014). Bazı Biyolojik Aktif İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdoğan, Y. (2013). Yeni Tiyofen ve Selenofen Türevlerinin Sentezi. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Fessenden, J. S., Logue, M. W., Fessenden, R. J. ve Uyar, T. Ç. (2007). Organik Kimya. Güneş Kitapevi, 563-564.
- Gavranic, M., Kaitner, B., ve Mestrovic, E. (1996). *Journal of Chemical Crystallography*, 26, No:1.
- Gendy, E.A., Khodair, A.I., Fahim, A.M., Oyekunle, D.T. ve Chen, Z. (2022). Synthesis, characterization, antibacterial activities, molecular docking, and computational investigation of novel imine-linked covalent organic framework. *Journal of Molecular Liquids*, 358, 119191.
- Grigoras, M. ve Catanescu, C.O. (2004). Imine Oligomers and Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(2), 131-173.
- Güleç, M. (2016). Polistiren Destekli Schiff Bazı Ve Metal Kompleksi Üzerine Enzim İmmobilizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.
- Gürleyen Topuz, A. (2004). Synthesis And Investigation Of Some Five Membered Heterocyclic Compounds. (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu üniversitesi.
- Hatıram, K. (2016). 3-Bromotiyofenin Suzuki Kenetlenme Reaksiyonları İle Türevlendirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Halimehjani, A.Z., Habibi, A. ve Hassannezhad, A. (2015). Terephthaldehyde as a suitable building-block for synthesis of new Ugi adducts. *Organic Chemistry An Indian Journal*, 11(2), 70-76.
- Hamaker, C.G. ve Oberts, B.P. (2006). Synthesis and crystal structures of the bis-Schiff bases of 2-(methylthio)aniline with isophthaldehyde, terephthaldehyde, and *para*-diacetylbenzene. *Journal of Chemical Crystallography*, 36(11).
- Hochgesang, F. P. ve Blicke, F. F. (1952). Thiophene and its derivatives. Ed: Howard D. Hartough, *Interscience Publishers, New York*, 228-231.
- Isagai, R. ve Isagai, K. (1967). *Nippon Kagaku Zasshi*. 88 (12), 1292-5.
- Isloor, A.M., Kalluraya, B., ve Pai, K.S. (2010). Synthesis, characterization and biological activities of some new benzo[b]thiophene derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45: 825-830.
- İkizler, A. (1984). Heterohalkalı Bileşikler. 178-182. KTÜ Yayın no: 84, Trabzon.
- İlçi, E. (2020). Aminotiyofen Grubu İçeren Amit Bileşiklerinin Sentezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması. (Yüksek Lisans Tezi). Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.

- Kazancı, A. (2010). Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi. (Doktora Tezi) Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Luo, X., Ge, L.S., An, X.L., Jin, J.H., Wang, Y., Sun, P.P., ve Deng, W.P. (2015). Regioselective Metal-Free One-Pot Synthesis of Functionalized 2-Aminothiophene Derivatives. *Journal of Organic Chemistry*, 80, 4611-4617.
- Ma, L., Yuan, L., Xu, C., Li, G., Tao, M. ve Zhangs, W. (2013). An efficient synthesis of 2-aminothiophenes via the Gewald reaction catalyzed by an N-methylpiperazine-functionalized polyacrylonitrile fiber. *Thieme*, 45, 45-52.
- Mahdavi, B., Hosseini-Tabar, S.M., Rezaei-Seresht, E., Rezaei-Seresht, H. ve Falanji, F. (2020). Synthesis and biological evaluation of novel hybrid compounds derived from gallic acid and the 2-aminothiophene derivatives. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17(4), 809-815. DOI:10.1007/s13738-019-01813-0
- Majumdar, K.C., Pal, N., Nath, S., Choudhury, S. ve Rao, N.V.S. (2006). Synthesis, Characterization, and Mesogenic Properties of Anisotropic Imines. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 461(1), 37-51.
- Masoud, M.S. ve Refaat, L.S. (1982). *Transition Metal Chemistry* 23 A, 149-151.
- Masoud, M.S., Akelah, A. ve Kandil, S.S. (1982). *Indian Journal Chemistry*, 24 A, 885.
- McKibben, B.P., Cartwright, C. ve Castelhana, A. (1999). Practical synthesis of tetrasubstituted thiophenes for use in compound libraries. *Tetrahedron Letters*, 40(30), 5429-5642.
- Menderos, A., Domínguez, S. ve Hernández, M. R. (1999). *Coordination Chemistry Reviews*, 193-195.
- Miessler, G. L. ve Tarr, D.A. (2002). İnorganik Kimya, Çev. Ed. Nurcan Karacan Ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana.
- Mishra, R., Jha, K., Kumar, S. ve Tomer, I. (2011). Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review, *De Pharma Chemica*, 3(4), 38-54.
- Moeinpour, F., Omidinia, R., Dorostkar-Ahmadi, N. ve Khoshdeli, B. (2011). Cesium Carbonate as Heterogeneous Base Catalyst for Synthesis of 2- Aminothiophenes via Gewald Reacion. *The Bulletin of the Korean Chemical Societ*, 32: 2091-2092.
- Oktay, F. (2023). Yeni Schiff Bazı Ligand Ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve İlaç Ön Maddesi Olarak Etkilerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzincan.
- Özbülül, A. (2006). Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Özdemir Güngör, Ö. (2017). Intramolecular Proton Transfer Equilibrium in Salicylidene- and Naphthalene-based Tetraimine Schiff Bases. *Journal of Science*, 30(1): 191-214.
- Pratt, E. F. ve Kamlet, M. J. (1961). Reaction rates by distillation. IX. The condensation of anilines with benzaldehydes. *The Journal of Organic Chemistry*. 26 (10). 4029-4031.

- Puterova, Z., Andicsova, A., Moncol, J., Rabong, C. ve Vegh, D. (2010). A facile synthesis of a-substituted thiophenes from a functionalized 2-aminothiophene by homo- and cross-coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, 50, 4670-4673.
- Puterová, Z., Krutošíkov, A. ve Végh, D. (2010). Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes. *Special Issue Reviews and Accounts*, 209-246. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.105>.
- Rao, K., Balakumar, C., Narayana, B., Kishore, D., Rajwinder, K. ve Rao, A. (2012). Transesterification of trimethyl ortoacetat: an efficient protocol for the synthesis of 4-alkoxy-2-aminothiophene-3-carbonitriles. *Tetrahedron Letters*, 54, 1275.
- Revelant, G., Dunand, S., Hesse, S. ve Kirsch, G. (2011). Microwave-assisted synthesis of 5-substituted 2-aminothiophenes starting from arylacetaldehydes. *Thieme*, 18, 2935-2940.
- Sainsbury, M. (2001). *Heterocyclic Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 0471281646.
- Schiff, H. (1869). *Untersuchungen Uber Salicin Derivate*, Eur. J. Org. Chem., 150; 193-200.
- Selçuk, S. (2010). Bazı Schiff Bazı Türevleri Ve Metal Komplekslerinin Antioksidan Ve Antitümör Özelliklerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Serdaroğlu, G., Uludağ, N., Çolak, N. ve Rajkumar, P. (2023). Nitrobenzamido substitution on thiophene-3-carboxylate: Electrochemical investigation, antioxidant activity, molecular docking, DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1271, 134030.
- Shi, L., Ge, H.M., Tan, S.H., Li, H.Q., Song, Y.C., Zhu, H.L. ve Tan, R.X. (2007). Synthesis and Antimicrobial Activities of Schiff Bases Derived From 5-chloro-salicylaldehyde. *European journal of medicinal chemistry*, 42(4), 558-564.
- Sığa, F. (2011). Polimerik ligandlı metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkisi ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Silva, C. M., Silva D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., Resende, M. A., Martins, C. V. B. ve Fatima, A. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities, *J. Ad.Res.*, 2(1), 1-8.
- Solich, J.M. ve Kudrej, E. (2003). Synthesis and structure of poly(oxazolidine-acetals). 2. Polycondensation of terephthaldehyde with 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol. *Designed Monomers and Polymers*, 6(1), 31-41.
- Solomons, T.W. ve Frthle, C. (2002). *Organik Kimya. Literatür Yayıncılık*, İstanbul, 1258s.
- Souza, B.C., De Oliveira, T.B., Aquino, T.M., De Lima, M.C., Pitta, I.R., Galdino, S.L., Lima, E.O., Gonçalves-Silva, T., Militao, G.C., Scotti, L., Scotti, M.T., Mendonça, F.J. (2012). Preliminary antifungal and cytotoxic evaluation of synthetic cycloalkyl[b]thiophene derivatives with PLS-DA analysis. *Acta Pharmaceutica*, 628(2), 221-36.
- Sylvan, E.F. (1964). Synthesis of Oximes, *Journal Organic Chemistry*, 29(11) 3323-3327.

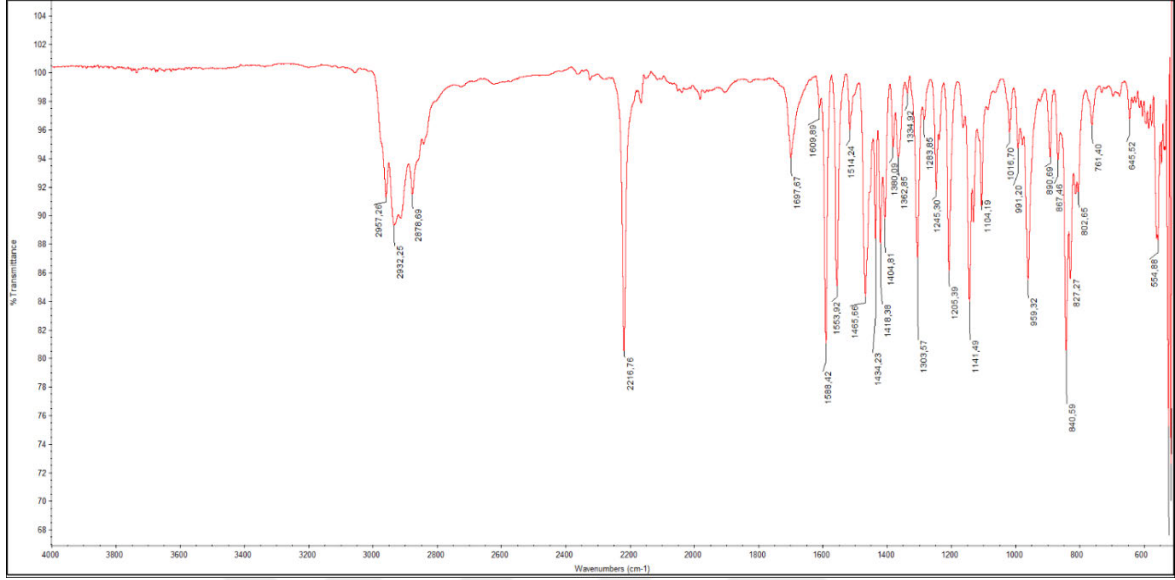
- Turan, N. ve Şekerci, M. (2009). Metal Complexes of Schiff Base Derived from Terephthalaldehyde and 2-Amino-5-Ethyl-1,3,4-Thiadiazole Synthesis, Spectral and Thermal Characterization. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 39:10, 651-657, DOI: 10.1080/15533170903433162
- Turan, N., Buldurun, K., Alan, Y., Savcı, A., Çolak, N. ve Mantarcı, A. (2019). Synthesis, characterization, antioxidant, antimicrobial and DNA binding properties of ruthenium(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of Schiff base containing o-vanillin. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 3525–3540.
- Turan, N., Buldurun, K., Gündüz, B. ve Çolak, N. (2017). Synthesis and Structures of Fe(II), Zn(II) and Pd(II) Complexes with a Schiff Base Derived from Methyl 2-Amino-6-Methyl-4,5,6,7-Tetrahydrothieno[2,3-c] Pyridine-3-Carboxylate and Comparison of Their Optical Constants for Different Solvents and Molarities. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 12(9), 1028-1040.
- Turan, N., Bursal, E., Çolak, N. ve Buldurun, K. (2015). Investigation of Synthesis, Structural Characterization, Antioxidant Activities and Thermal Properties of Zn(II), Fe(II) and Mn(II) Complexes with Thiophene-Carboxylate Ligand. *Journal of Chemistry and Biochemistry*, 3 (2), 13-29.
- Tümer, M., Köksal H. ve Serin, S. (1997). Synthesis and characterization of mononuclear copper(II), cobalt(II) and nickel(II) chelates with new bidentate aromatic Schiff bases. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 27: 775-786.
- Uçar, Y. (2019). Schiff Bazı ve Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Kuantum Kimyasal Hesaplamaları ve Elektrokimyasal Davranışının Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi). Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Niğde.
- Uluçay, E. İ. (2013). Doğal bileşikler usnik asit ve naringenin silika-jele bağlanması ve metal komplekslerinin sentezlenmesi: katı faz ekstraksiyon özellikleri ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Uludağ, N., Serdaroğlu, G., Sugumar, P., Rajkumar, P., Çolak, N. ve Erçağ, E. (2022). Synthesis of thiophene derivatives: Substituent effect, antioxidant activity, cyclic voltammetry, molecular docking, DFT, and TD-DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1257, 132607.
- Uslu, F. (2012). Ferrosenoil Tiyofen Türevlerinin Sentezleri ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Uyar, T. (1998). Organik Kimya. Palme Yayıncılık, Ankara, 208-274.
- Vatansever, E.C. (2013). Synthesis of 2,3-disubstituted thiophenes from ketoalkynes.
- Wang, T., Huang, X.G., Liu, J., Li, B., Wu, J.J. ve Chen, K. (2010). An efficient one-pot synthesis of substituted 2-aminothiophenes via three-component Gewald reaction catalyzed by L-proline, *Thieme*, 9, 1351-1354.
- Yazıcı, A. ve Karabağ, E. T. (1988). Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi, İstanbul.
- Yıldız, E. (2017). Thiophene based imine compounds: Structural characterization, electrochemical, photophysical and thermal properties, *Journal of Molecular Structure* 1150, 55-60.

Zeng, B.B., Huang, X., Liu, J., Ren, J., Wang, T., ve Chen, W. (2011). A facile and practical one-pot synthesis of multisubstituted 2-aminothiophenes via imidazole-catalyzed Gewald reaction. *Tetrahedron*, 67: 6202-6205.

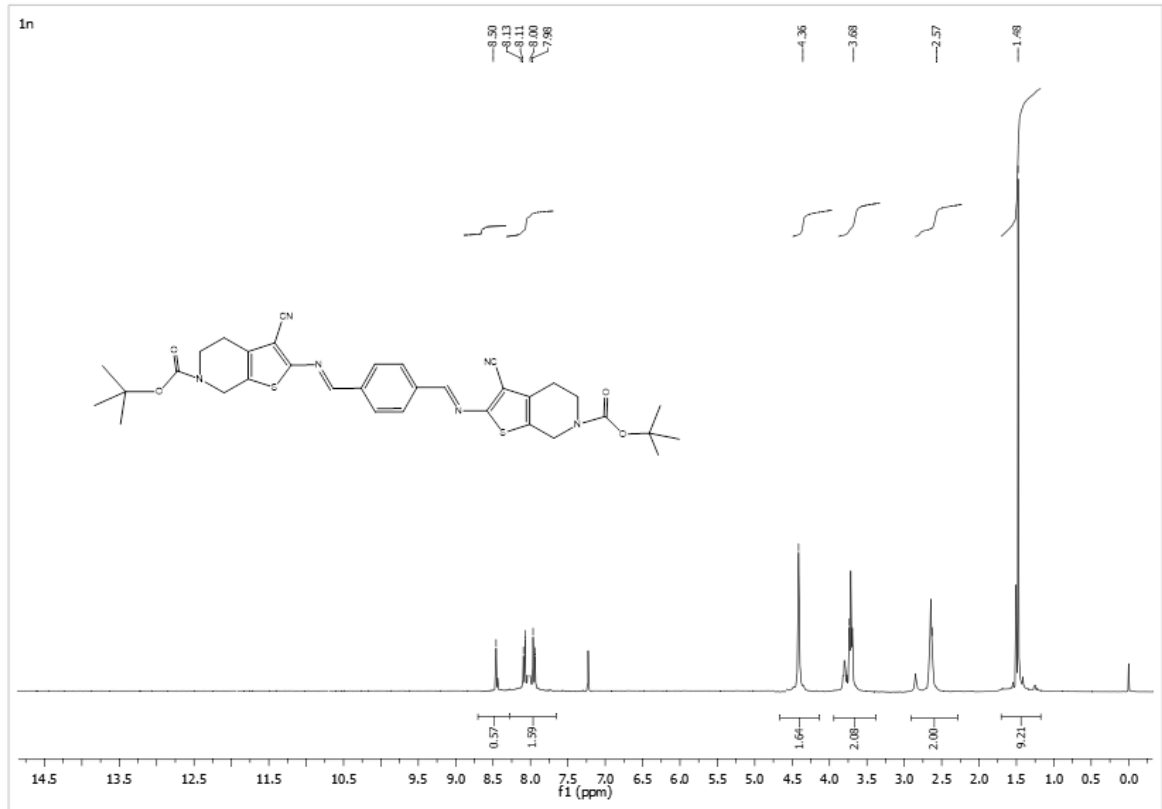


EKLER

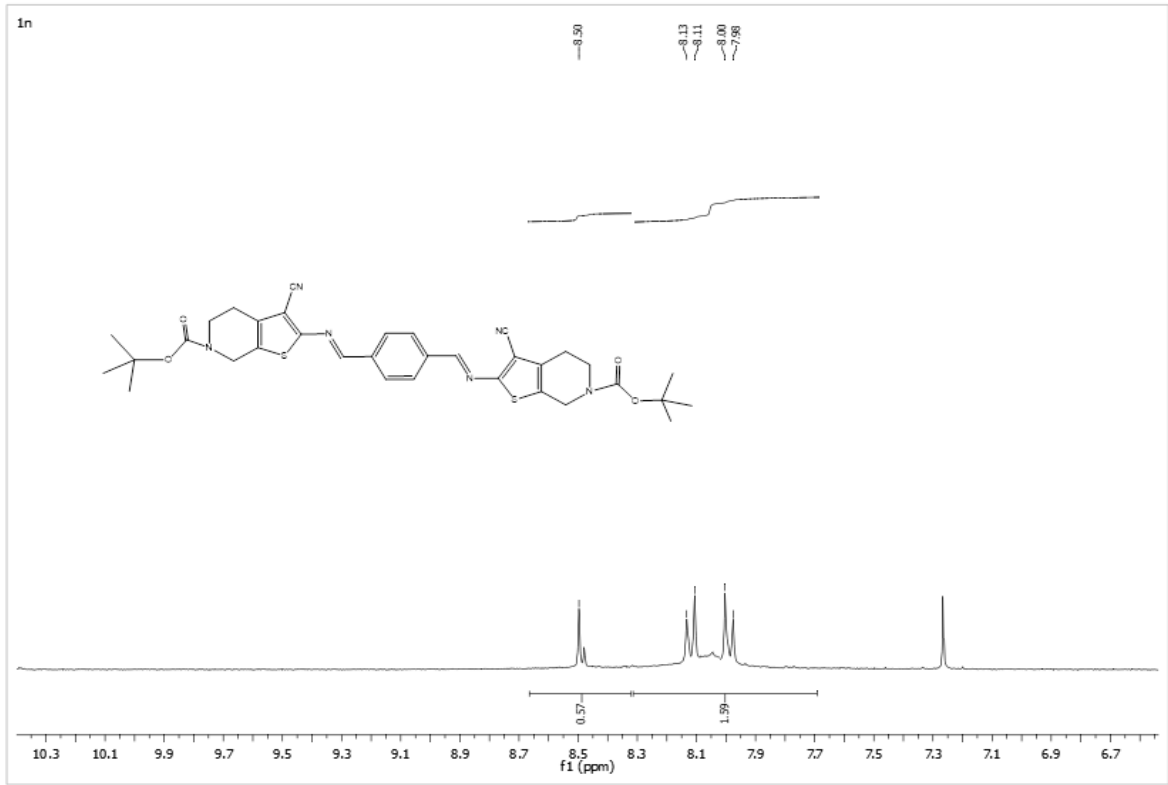
EK-1.İmin bileşiklerinin spektrumları



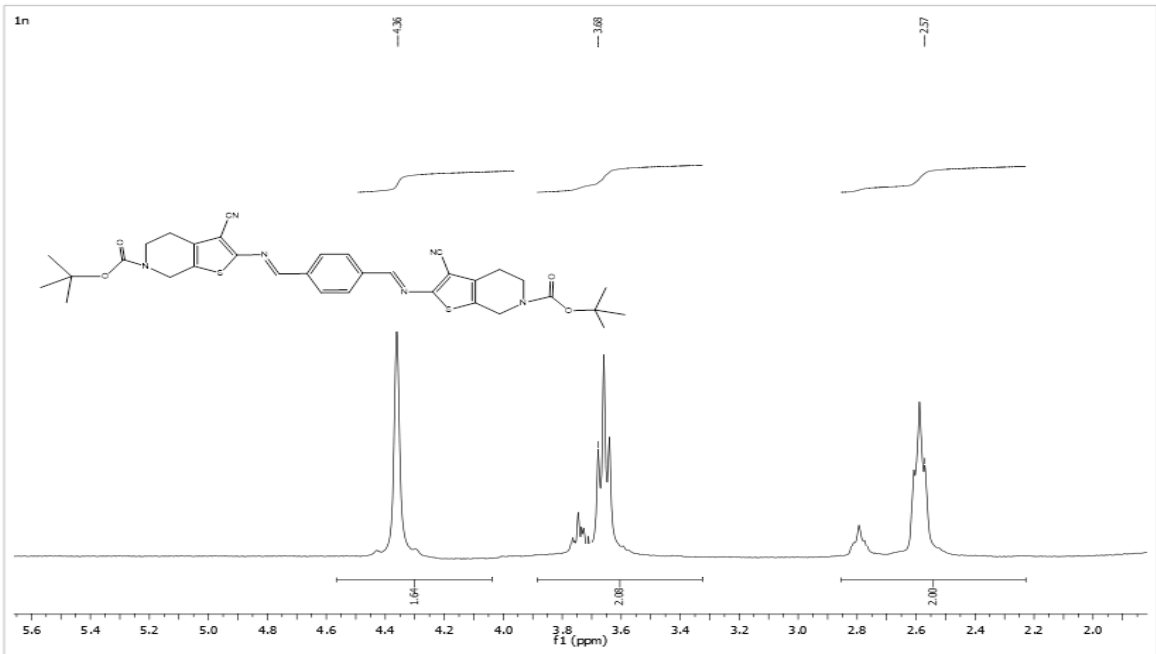
Şekil Ek-1.1. 2a bileşiğinin FT-IR spektrumu



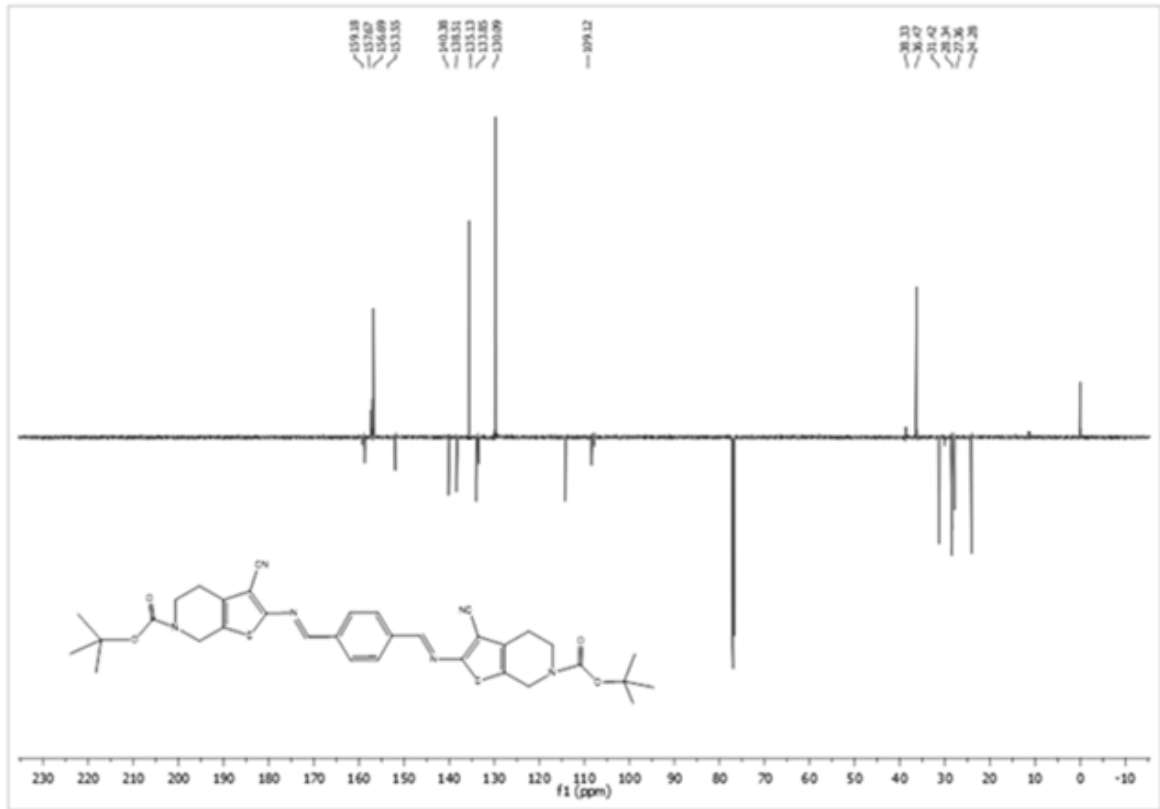
Şekil Ek-1.2. 2a bileşiğinin 0-14 ppm arasındaki ¹H NMR spektrumu



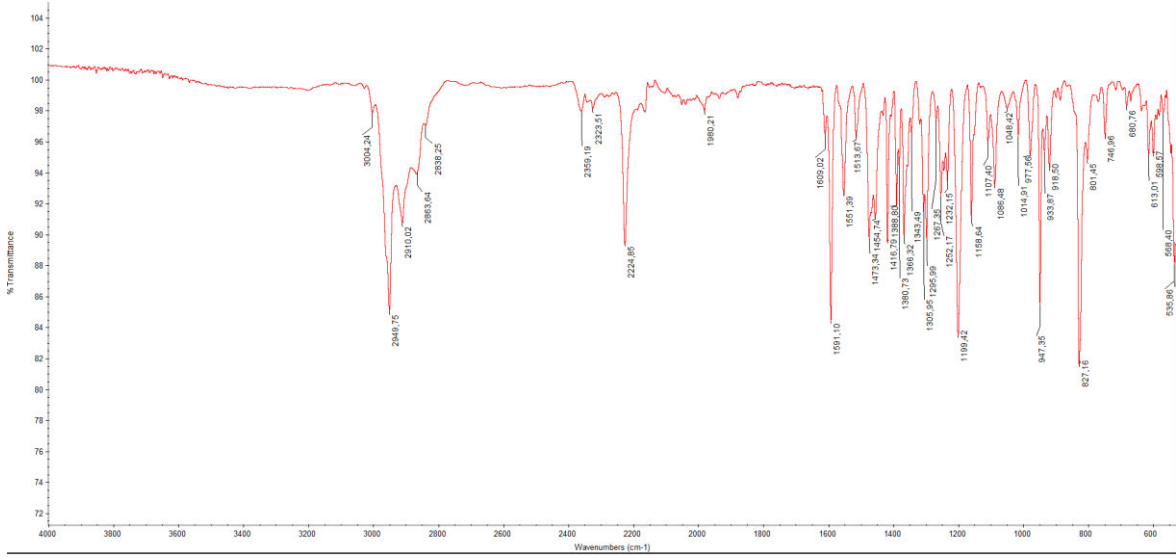
Şekil Ek-1.3. 2a bileşiğinin 7.0-8.7 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



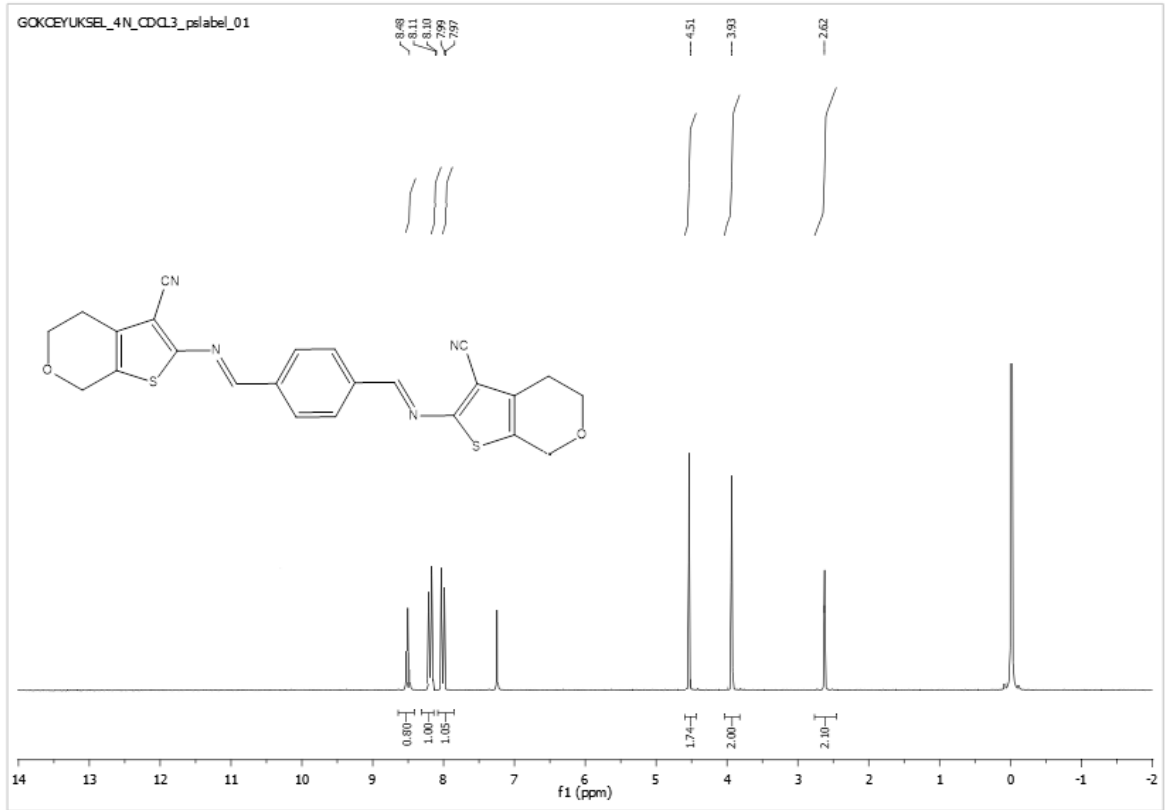
Şekil Ek-1.4. 2a bileşiğinin 2-4,5 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



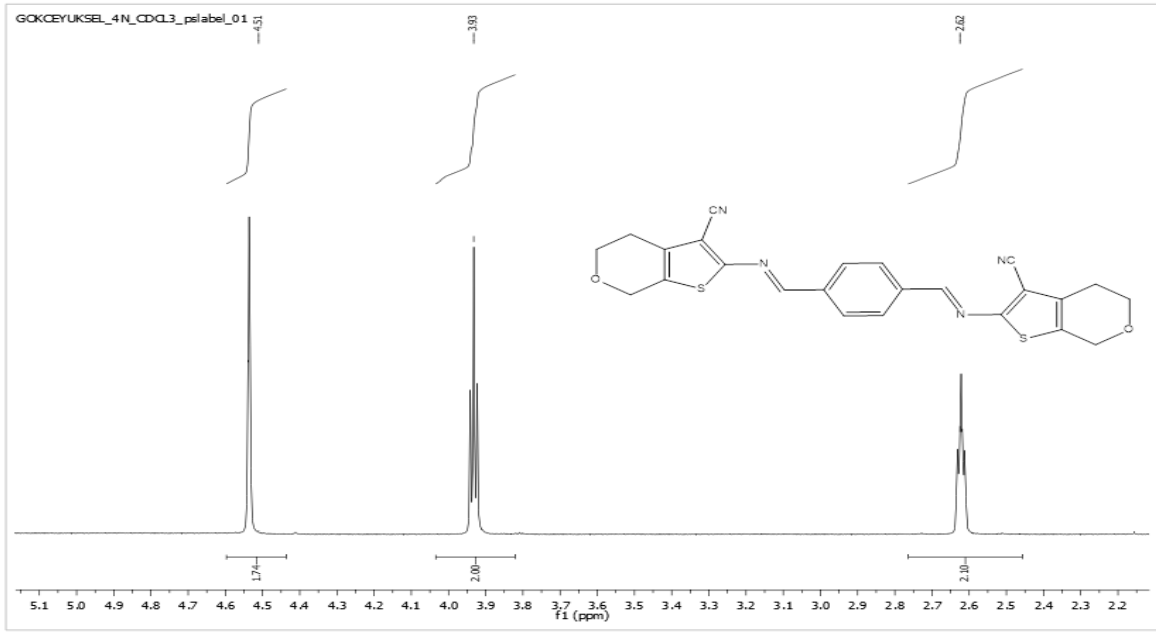
Şekil Ek-1.5. 2a bileşiğinin APT spektrumu



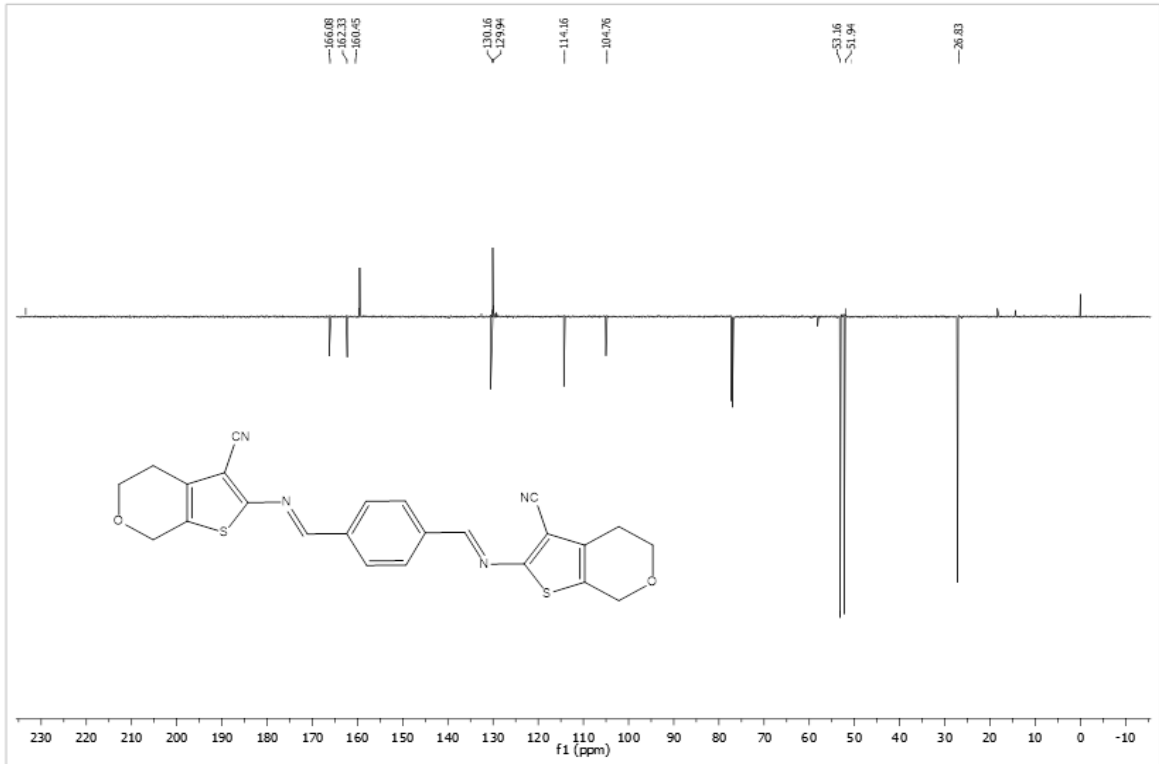
Şekil Ek-1.6. 2b bileşiğinin FT-IR spektrumu



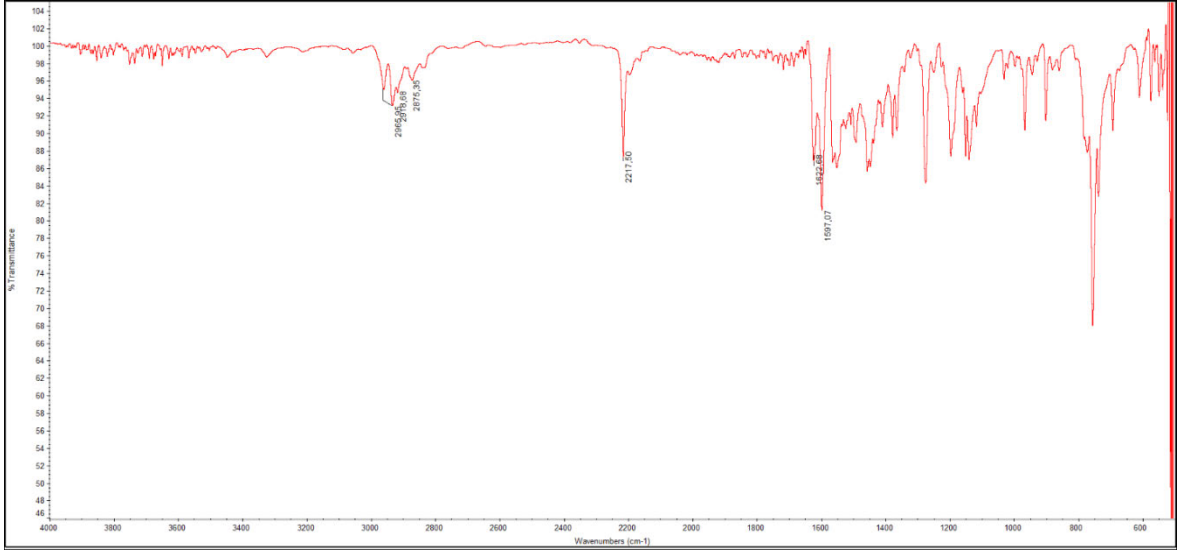
Şekil Ek-1.7. 2b bileşiğinin 0-9 ppm arasındaki ¹H NMR spektrumu



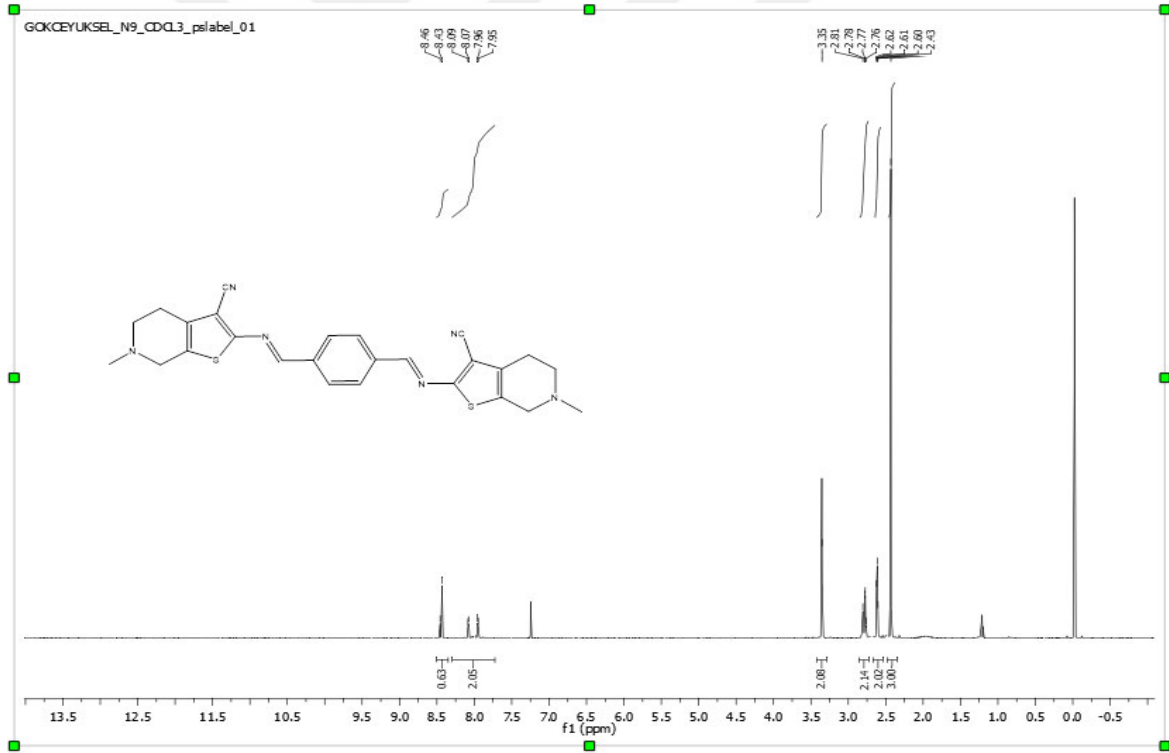
Şekil Ek-1.8. 2b bileşiğinin 2,5-4,7 arasındaki ^1H NMR spektrumu



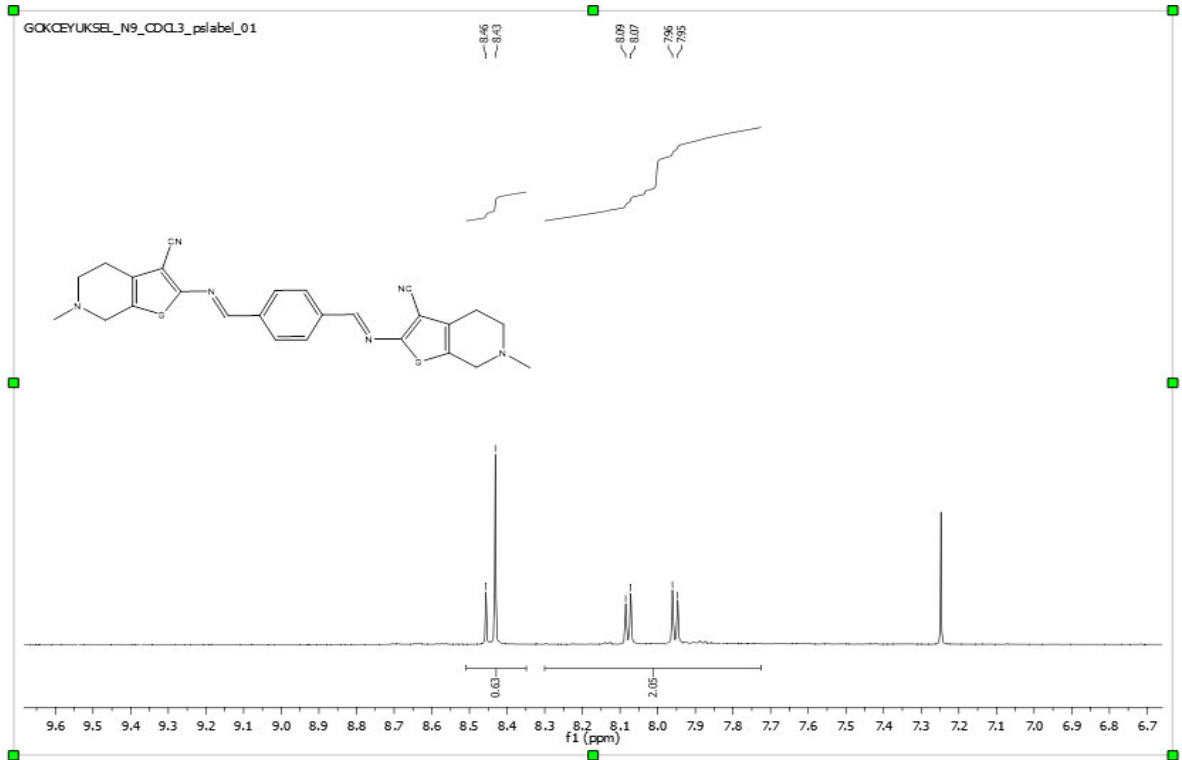
Şekil Ek-1.9. 2b bileşiğinin APT spektrumu



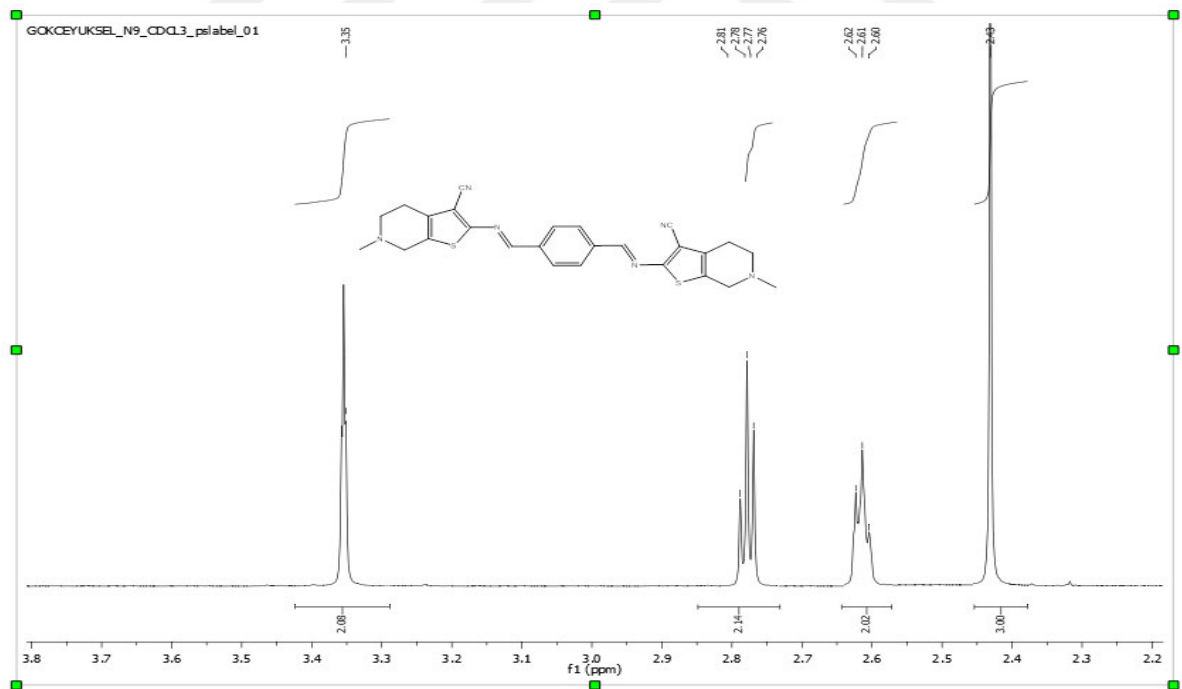
Şekil Ek-1.10. 2c bileşiğinin FT-IR spektrumu



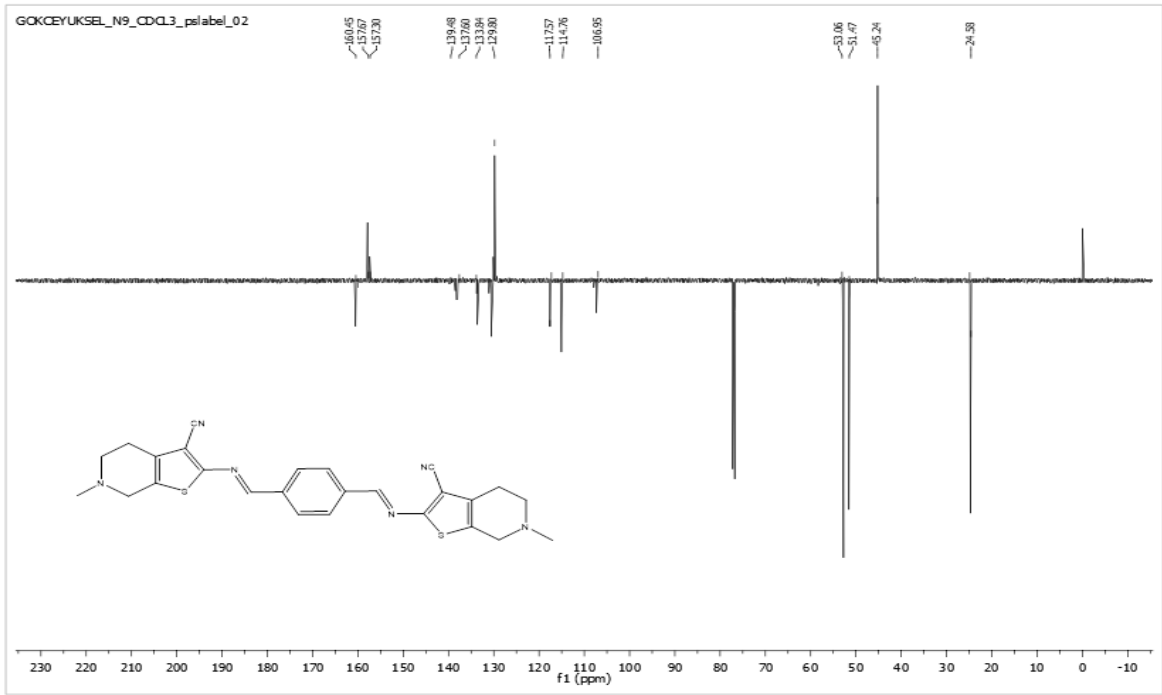
Şekil Ek-1.11. 2c bileşiğinin 0-9 ppm arasındaki ¹H NMR spektrumu



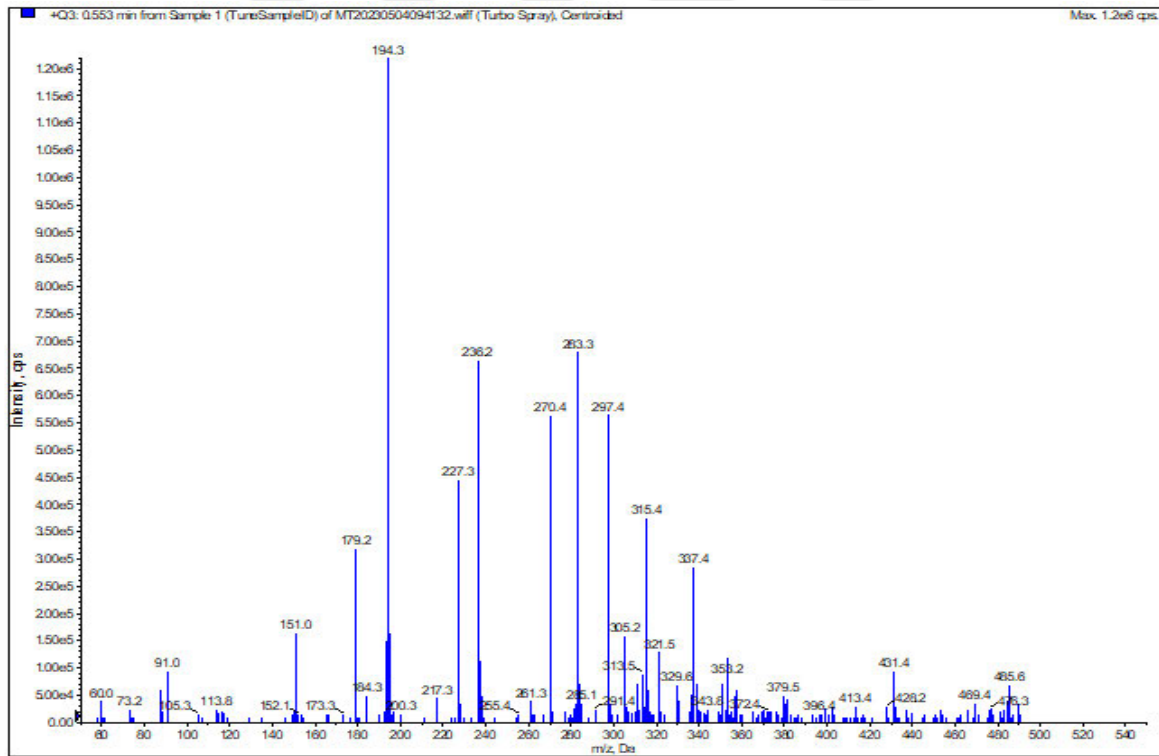
Şekil Ek-1.12. 2c bileşiğinin 7,2-8,5 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



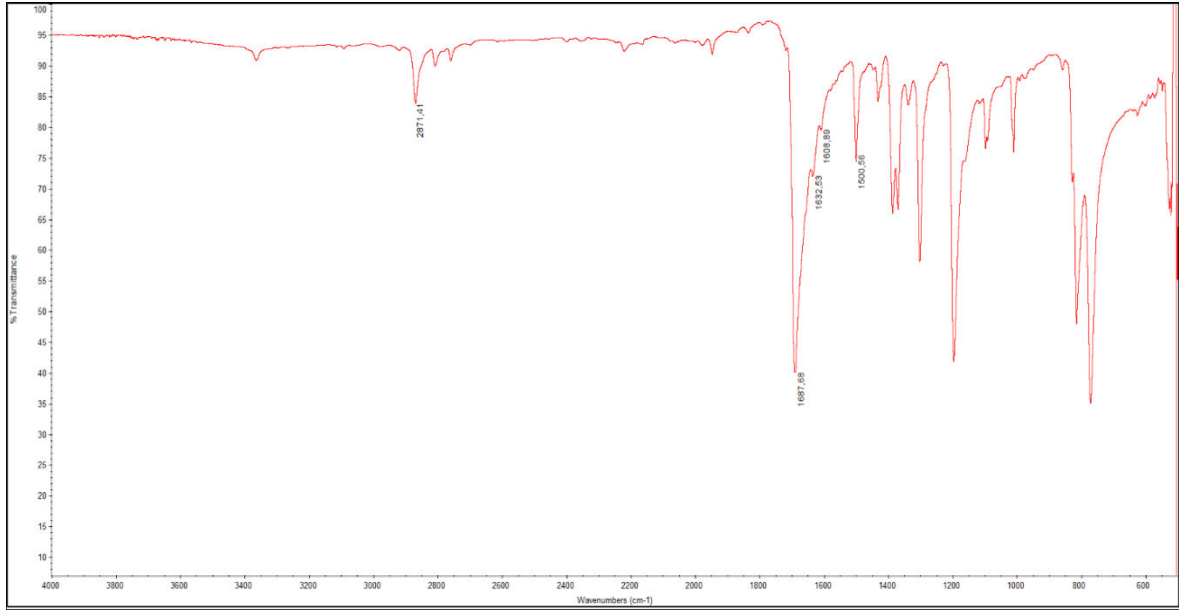
Şekil Ek-1.13. 2c bileşiğinin 2,3-3,4 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



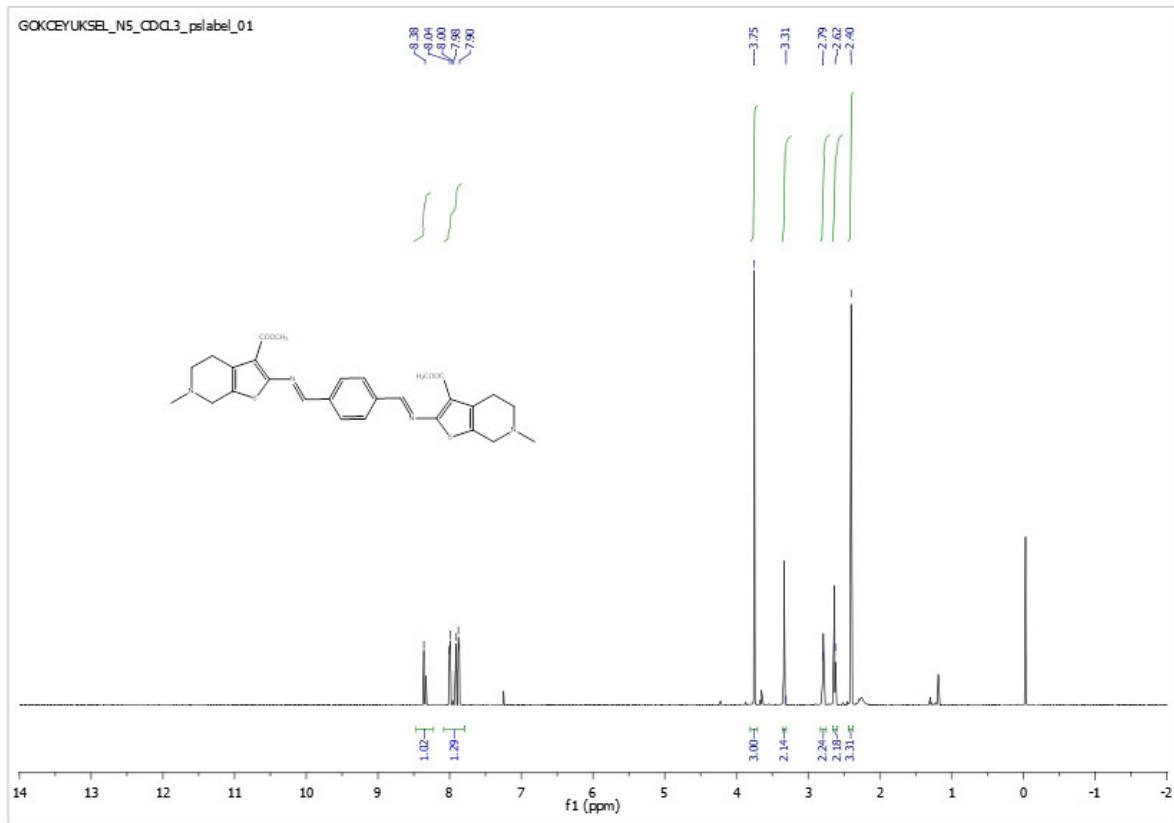
Şekil Ek-1.14. 2c bileşiğinin APT spektrumu



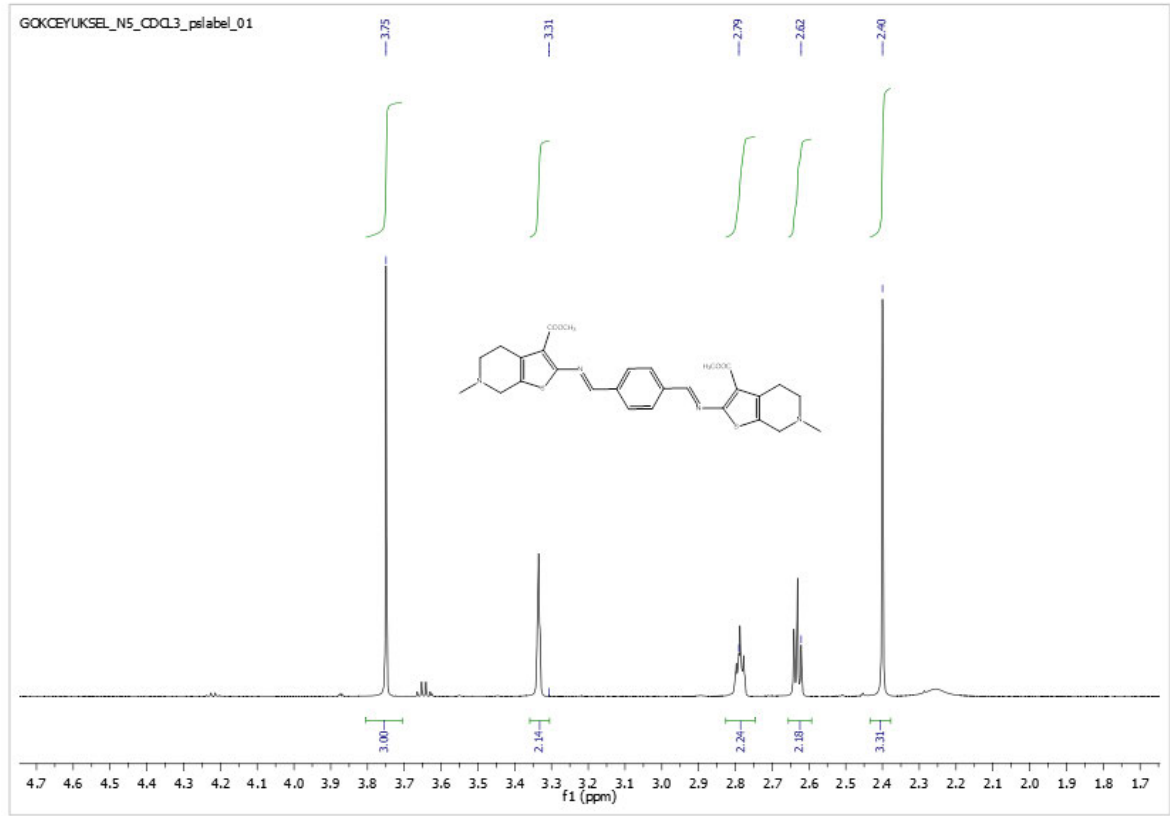
Şekil Ek-1.15. 2c bileşiğinin kütle spektrumu



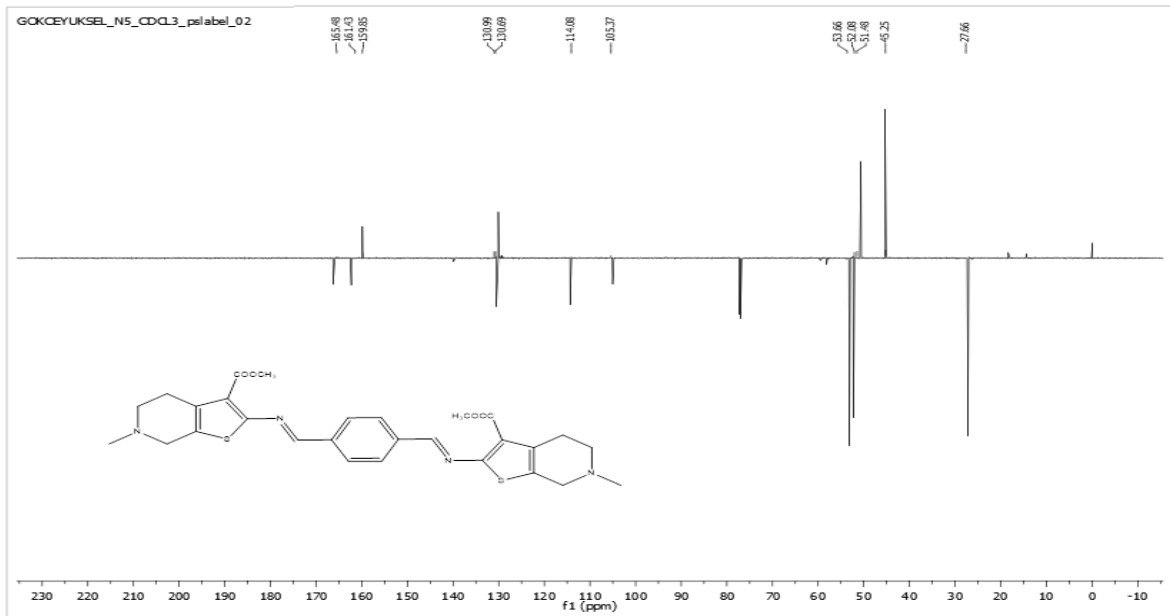
Şekil Ek-1.16. 2d bileşiğinin FT-IR spektrumu



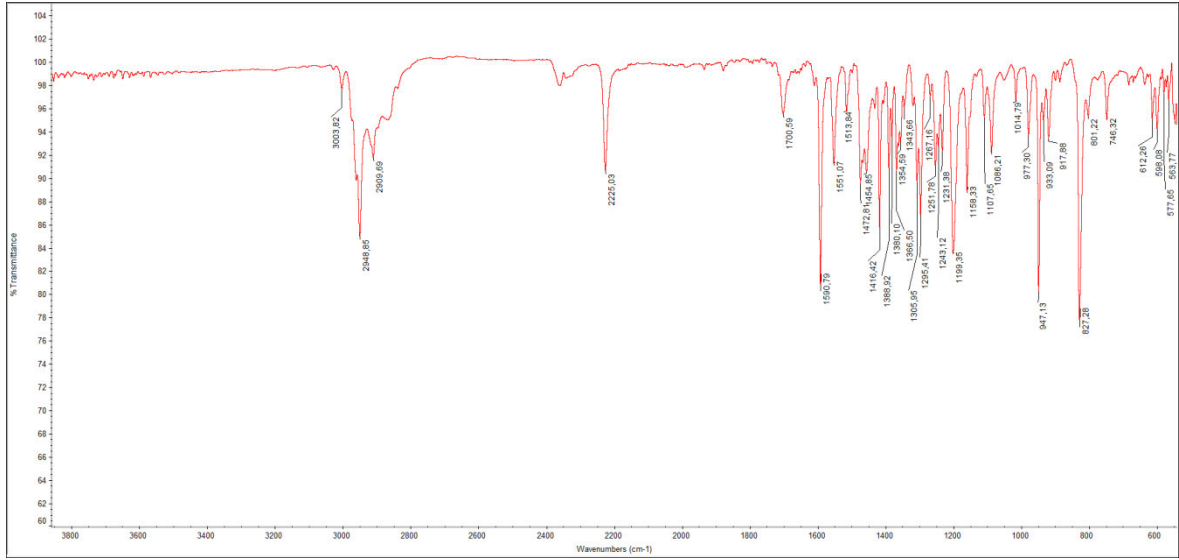
Şekil Ek-1.17. 2d bileşiğinin 0-9 ppm arasındaki ¹H NMR spektrumu



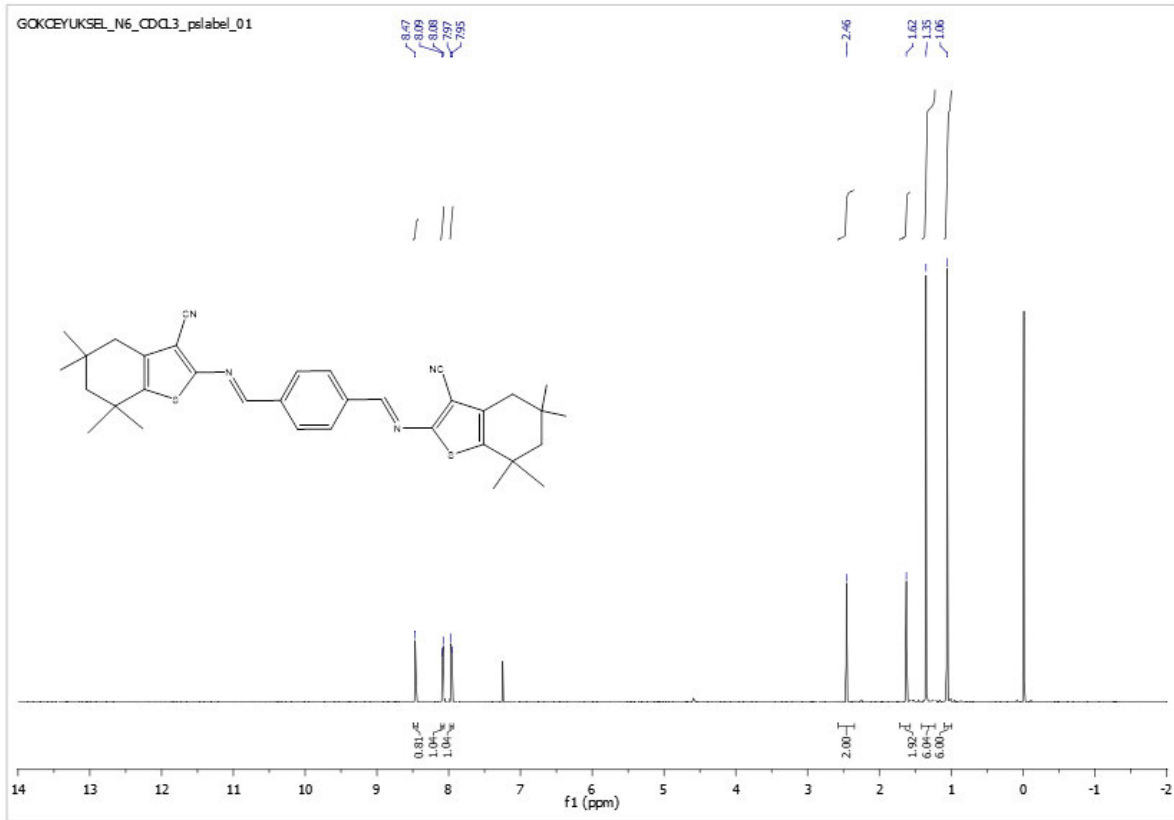
Şekil Ek-1.18. 2d bileşiğinin 2,3-3,9 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



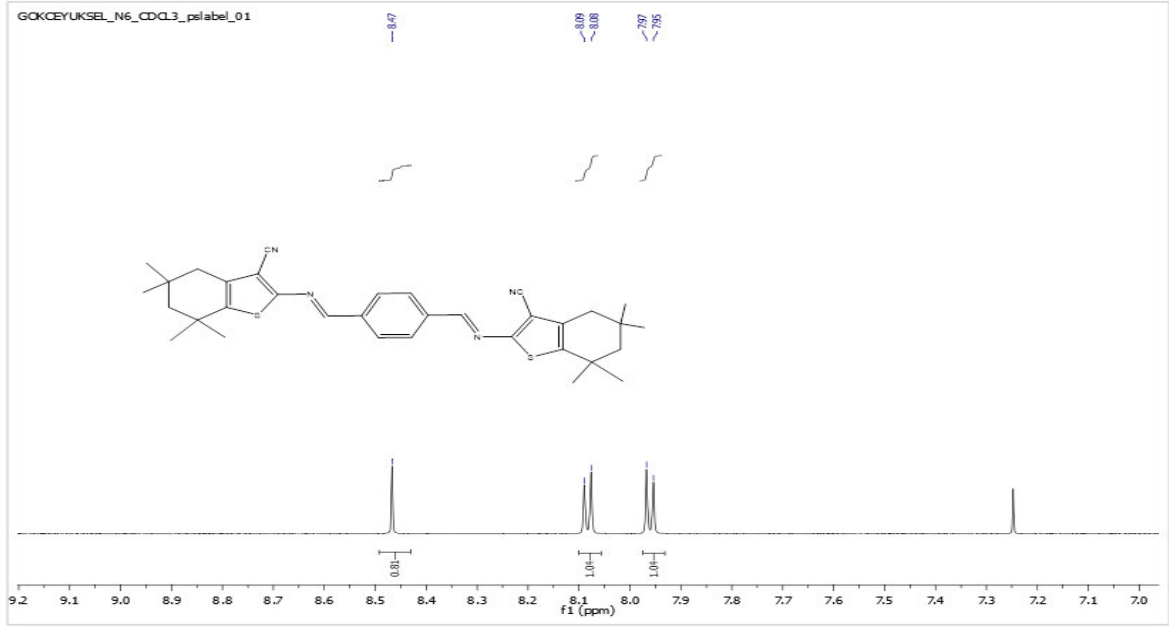
Şekil Ek-1.19. 2d bileşiğinin APT spektrumu



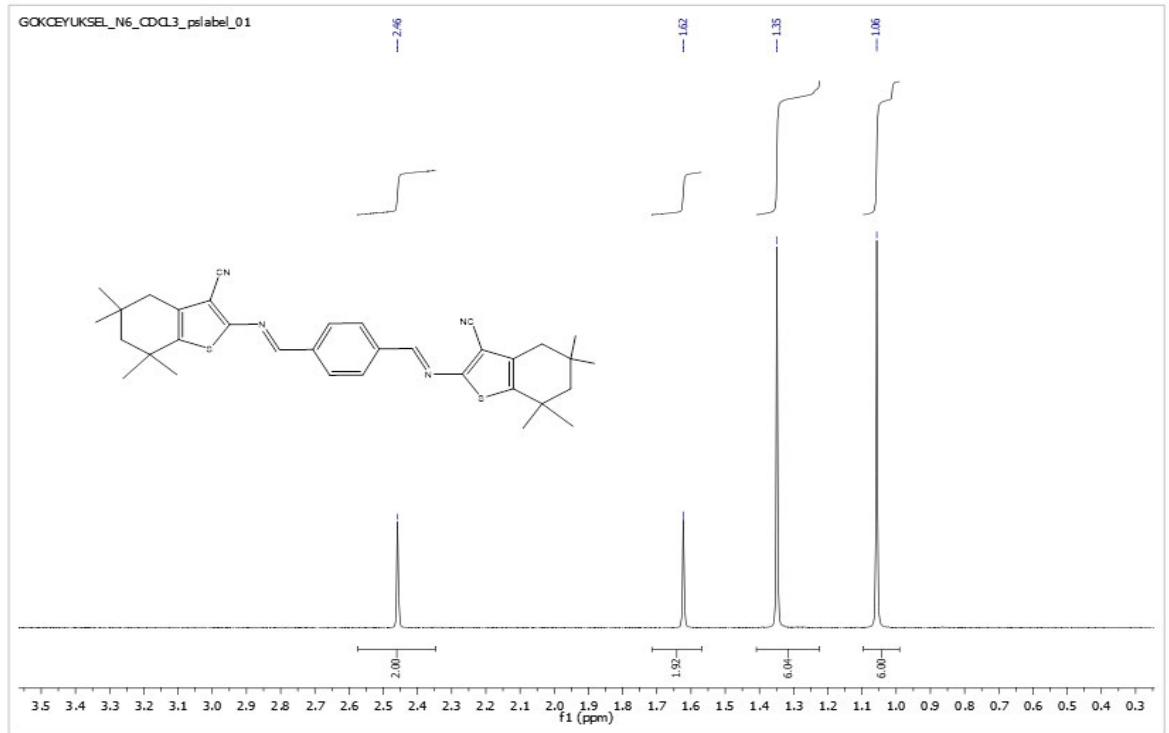
Şekil Ek-1.20. 2e bileşiğinin FT-IR spektrumu



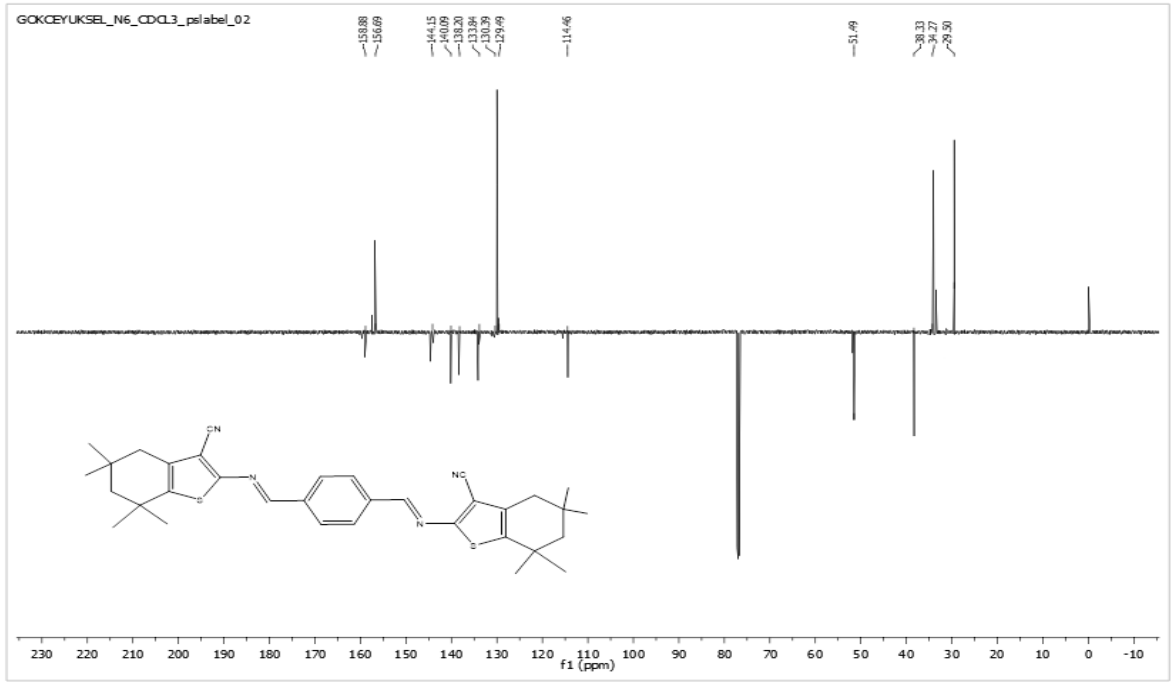
Şekil Ek-1.21. 2e bileşiğinin 0-9 ppm arasındaki ¹H NMR spektrumu



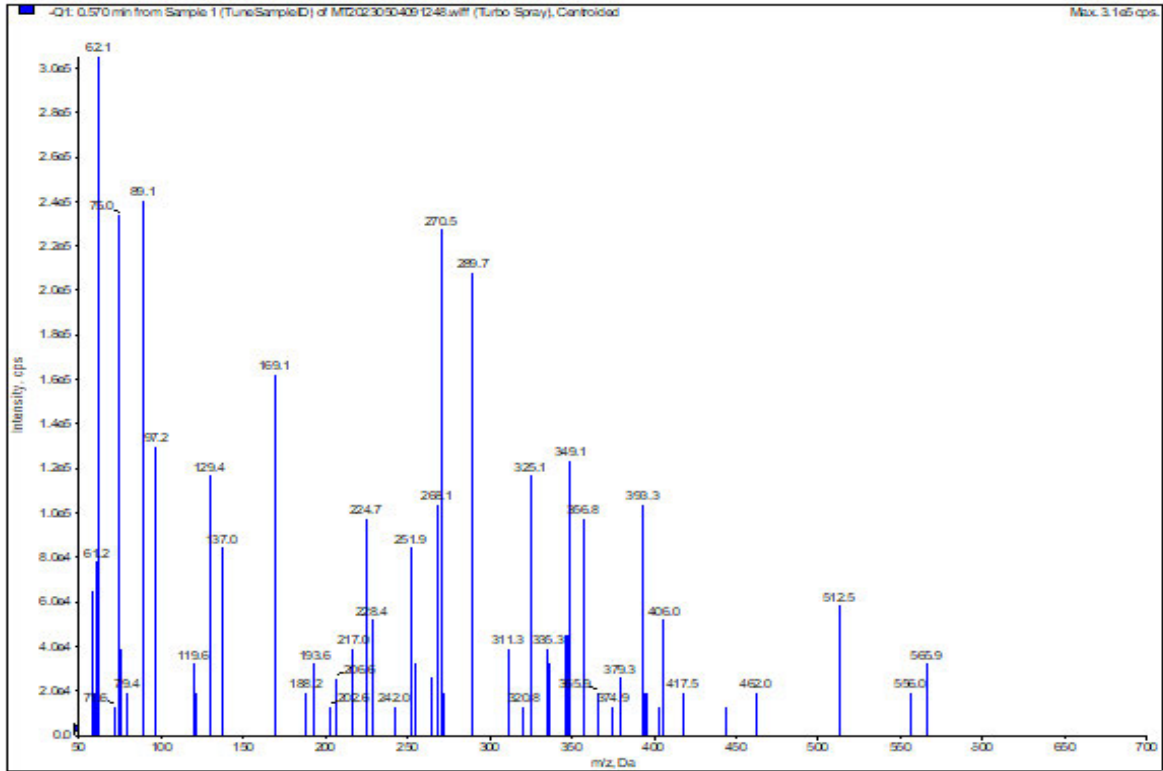
Şekil Ek-1.22. 2e bileşiğinin 7,9-8,5 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



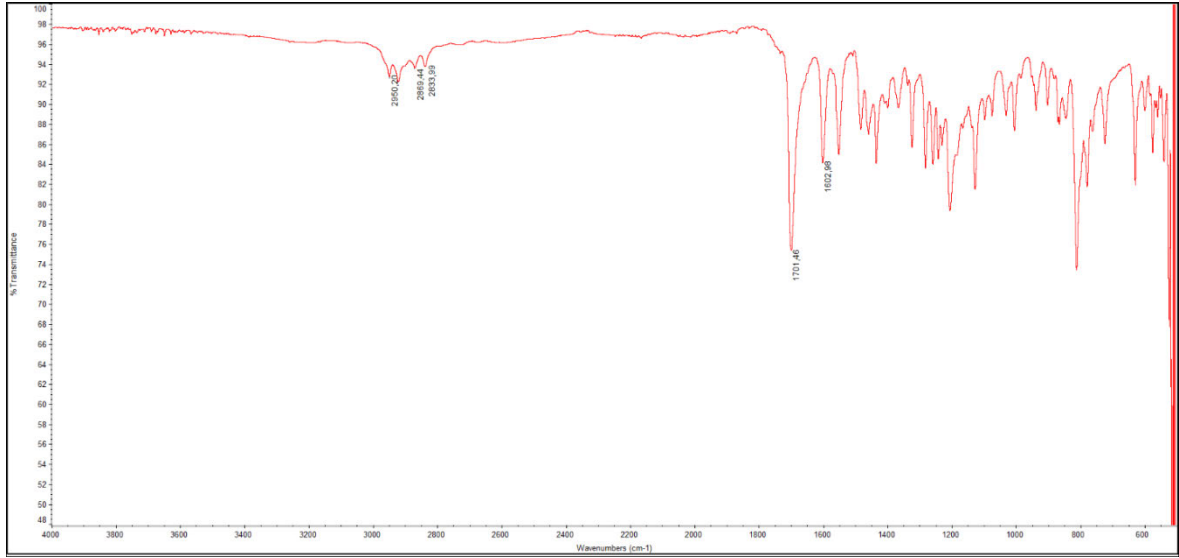
Şekil Ek-1.23. 2e bileşiğinin 1,0-2,6 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



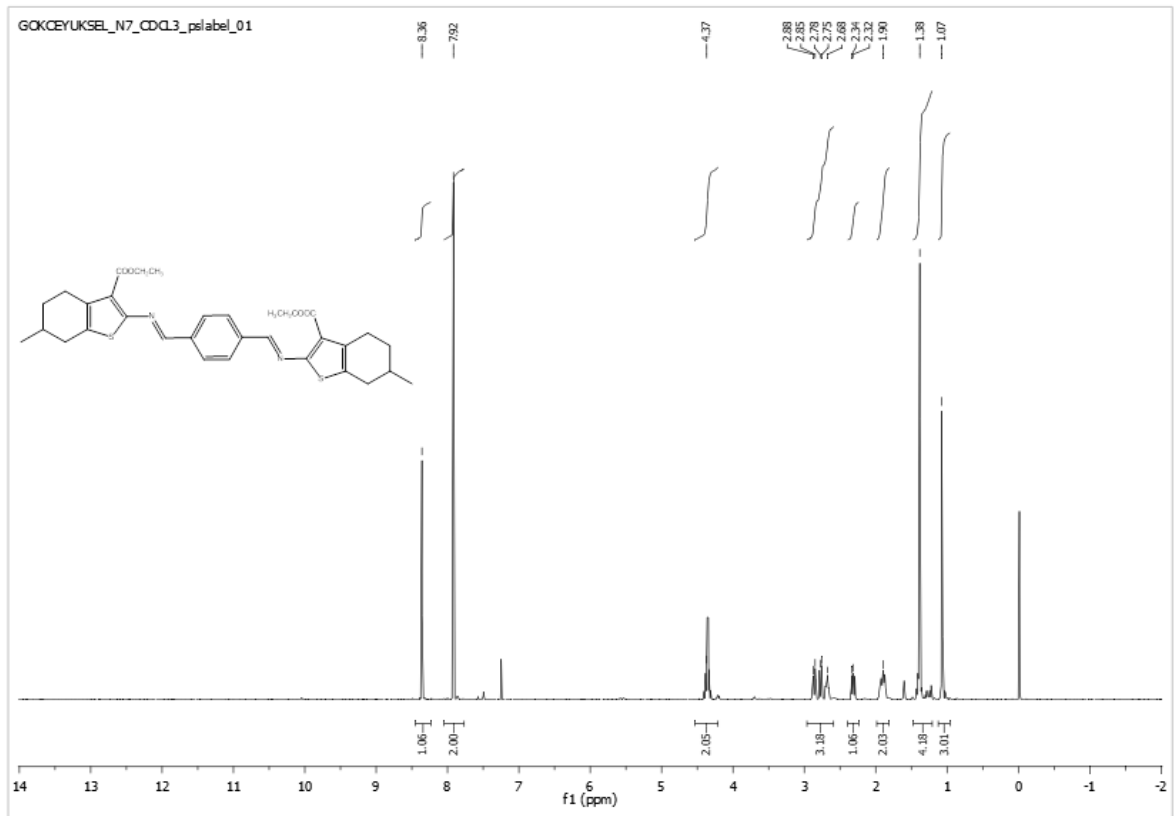
Şekil Ek-1.24. 2e bileşiğinin APT spektrumu



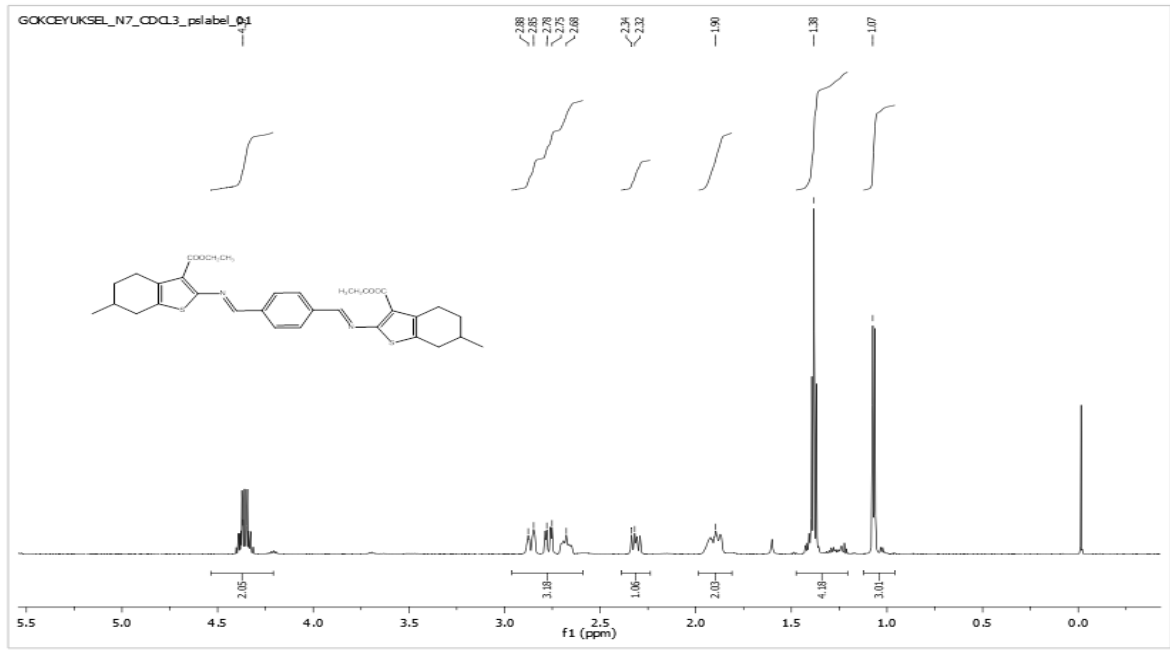
Şekil Ek-1.25. 2e bileşiğinin kütle spektrumu



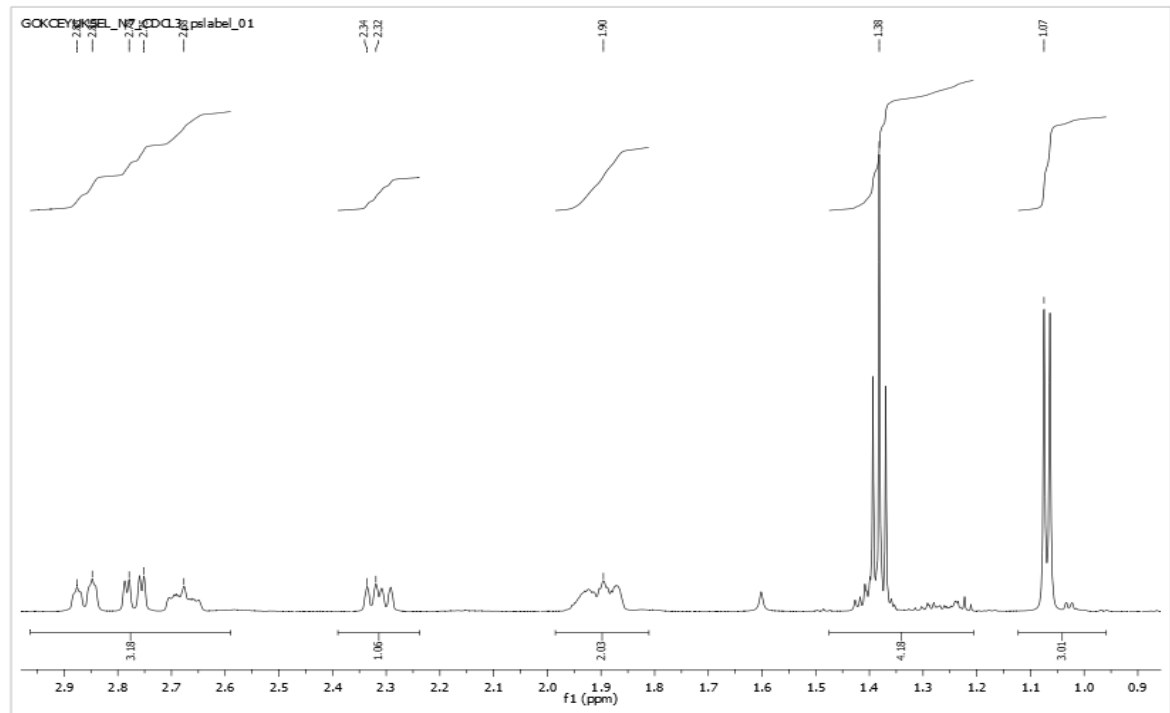
Şekil Ek-1.26. 2f bileşiğinin FT-IR spektrumu



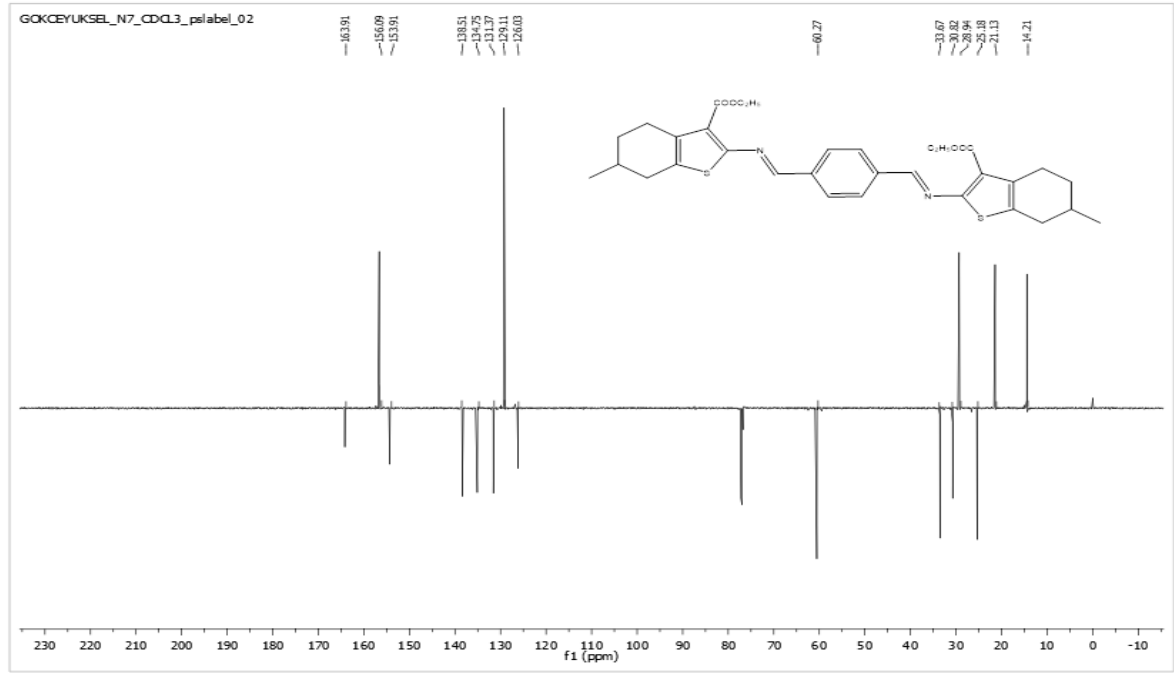
Şekil Ek-1.27. 2f bileşiğinin 0-9 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



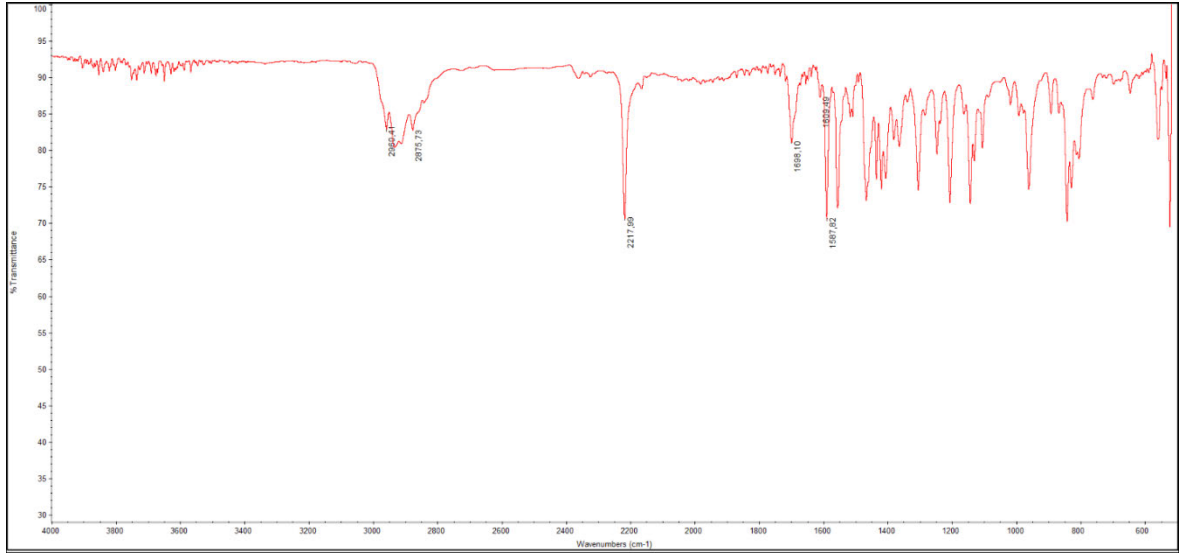
Şekil Ek-1.28. 2f bileşiğinin 0,0-4,5 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



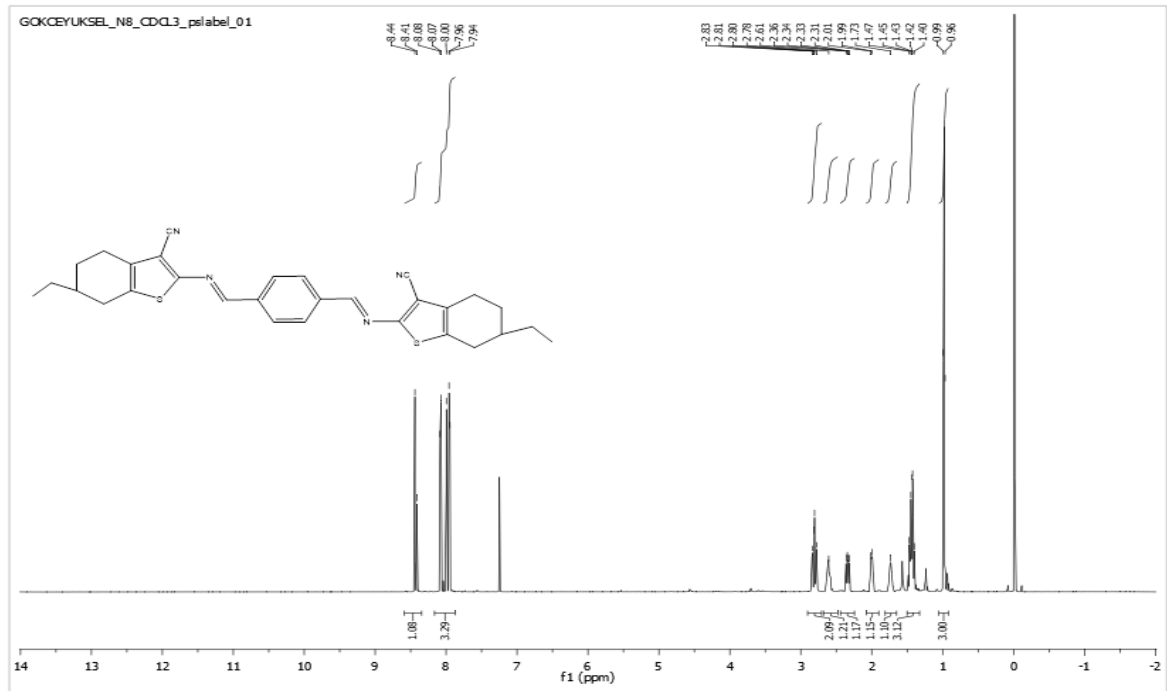
Şekil Ek-1.29. 2f bileşiğinin 0,9-2,9 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



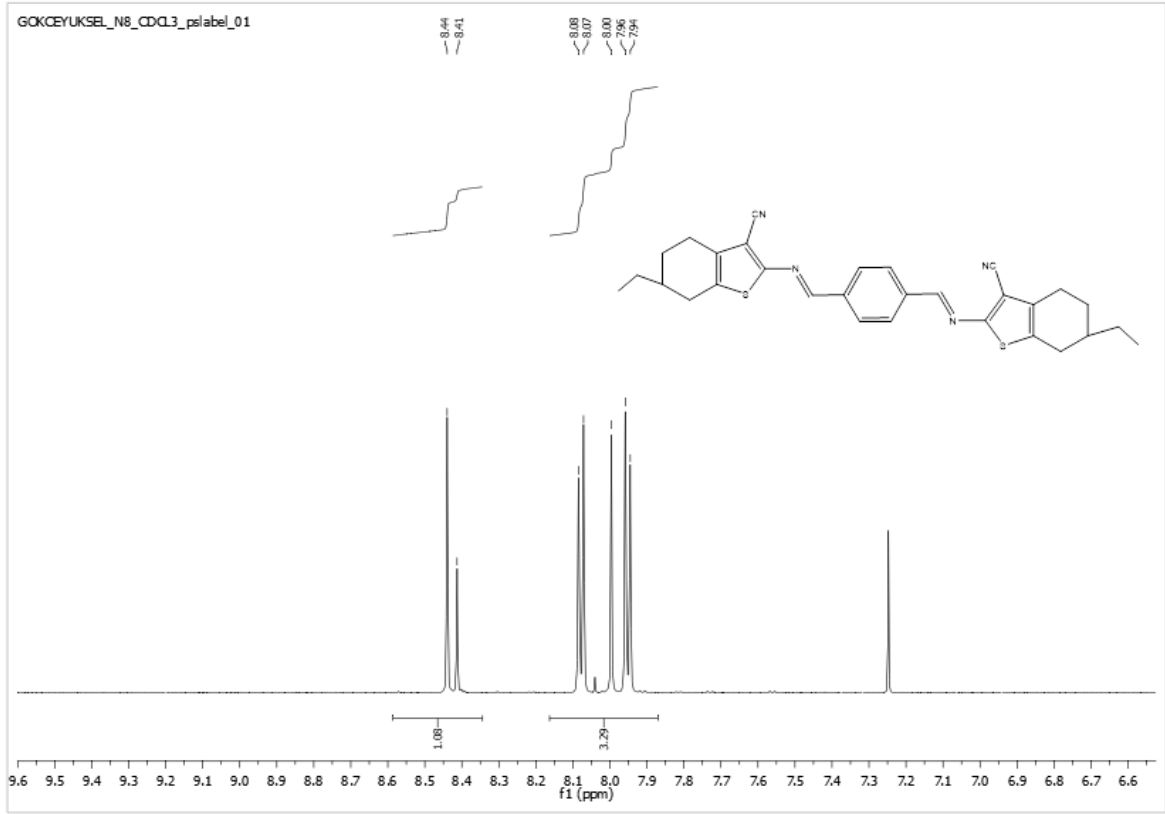
Şekil Ek-1.30. 2f bileşiğinin APT spektrumu



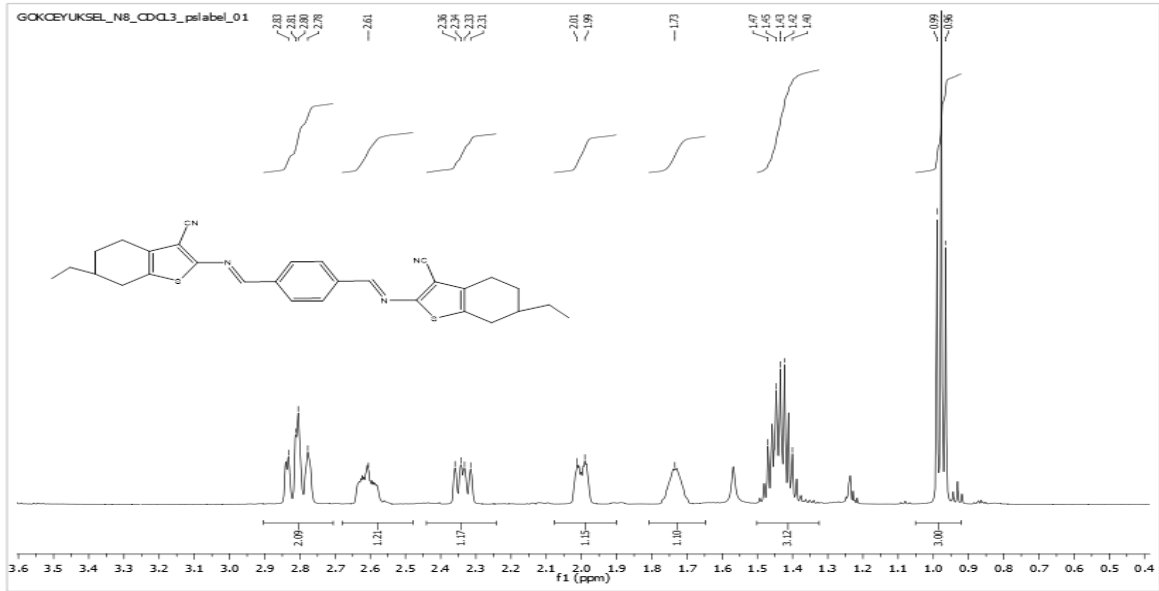
Şekil Ek-1.31. 2g bileşiğinin FT-IR spektrumu



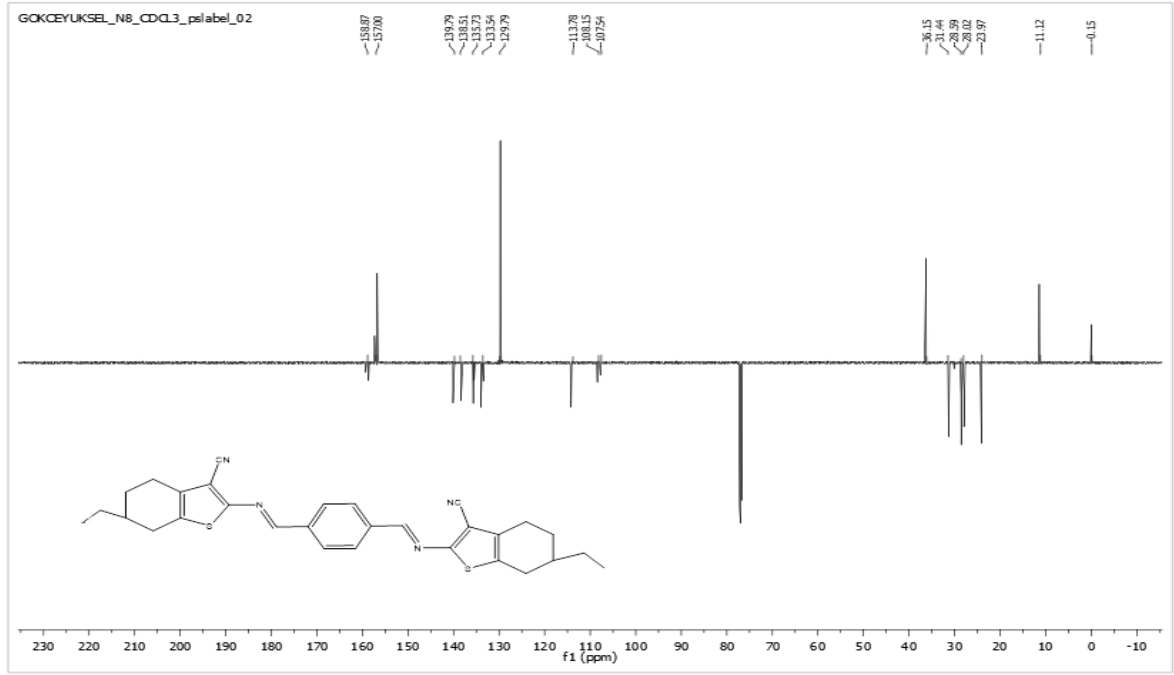
Şekil Ek-1.32. 2g bileşiğinin 0-9 ppm arasındaki ¹H NMR spektrumu



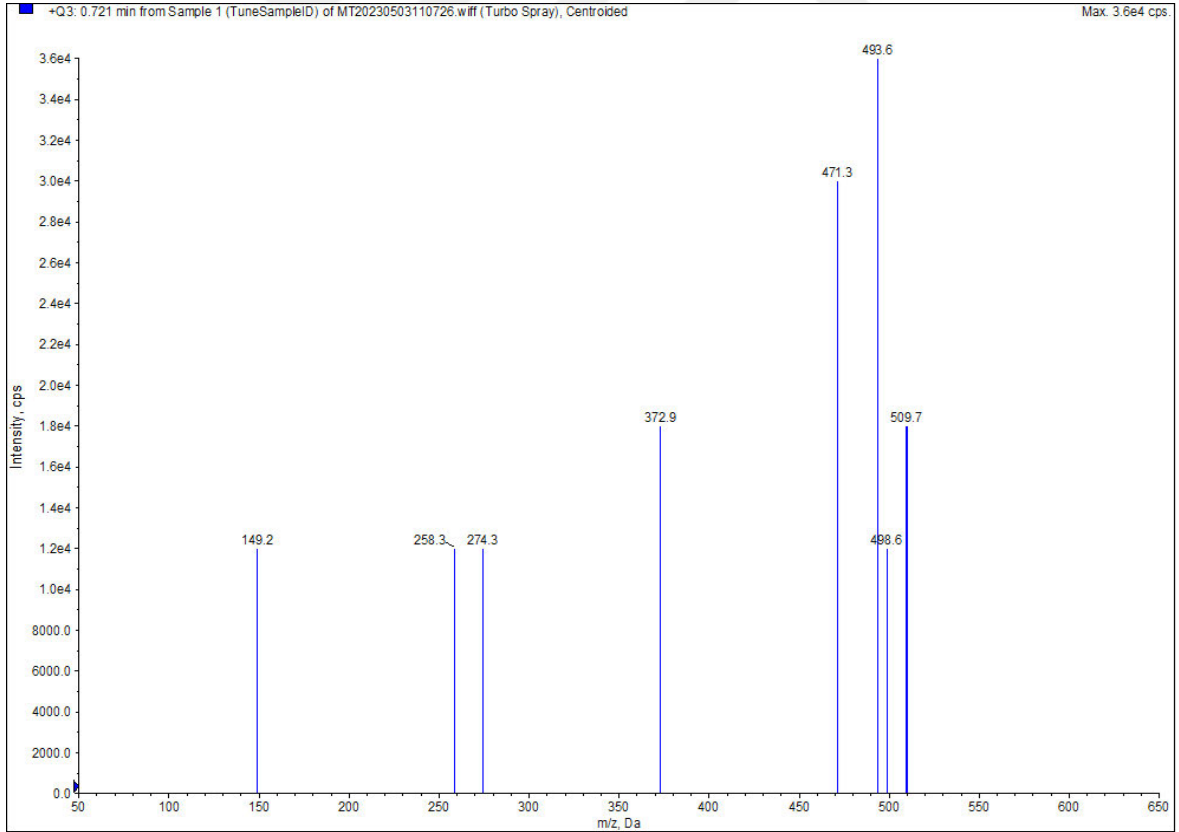
Şekil Ek-1.33. 2g bileşiğinin 7,2-8,5 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



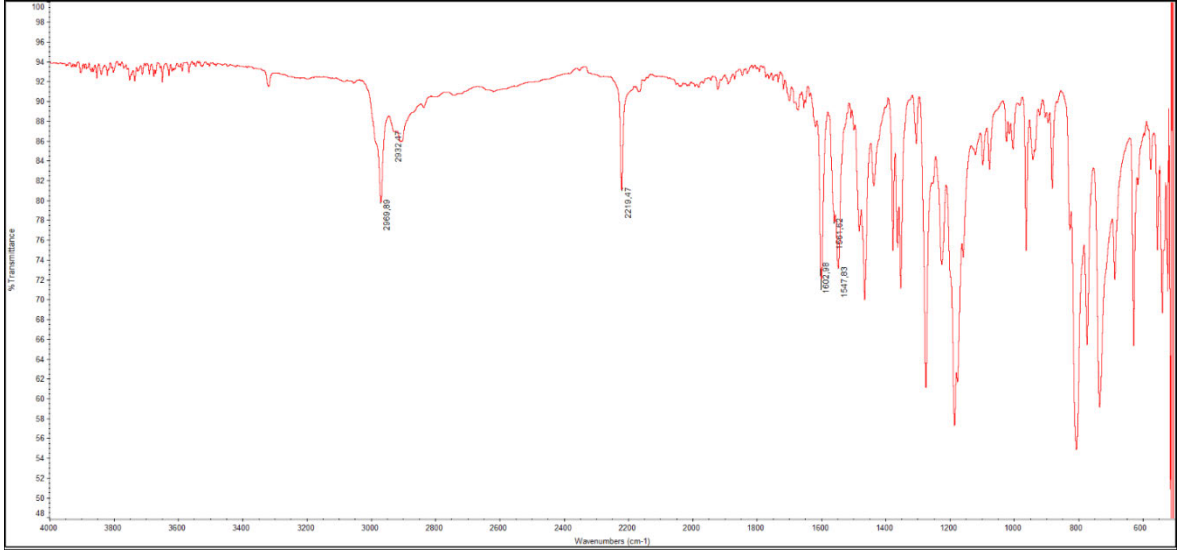
Şekil Ek-1.34. 2g bileşiğinin 0,8-2,9 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



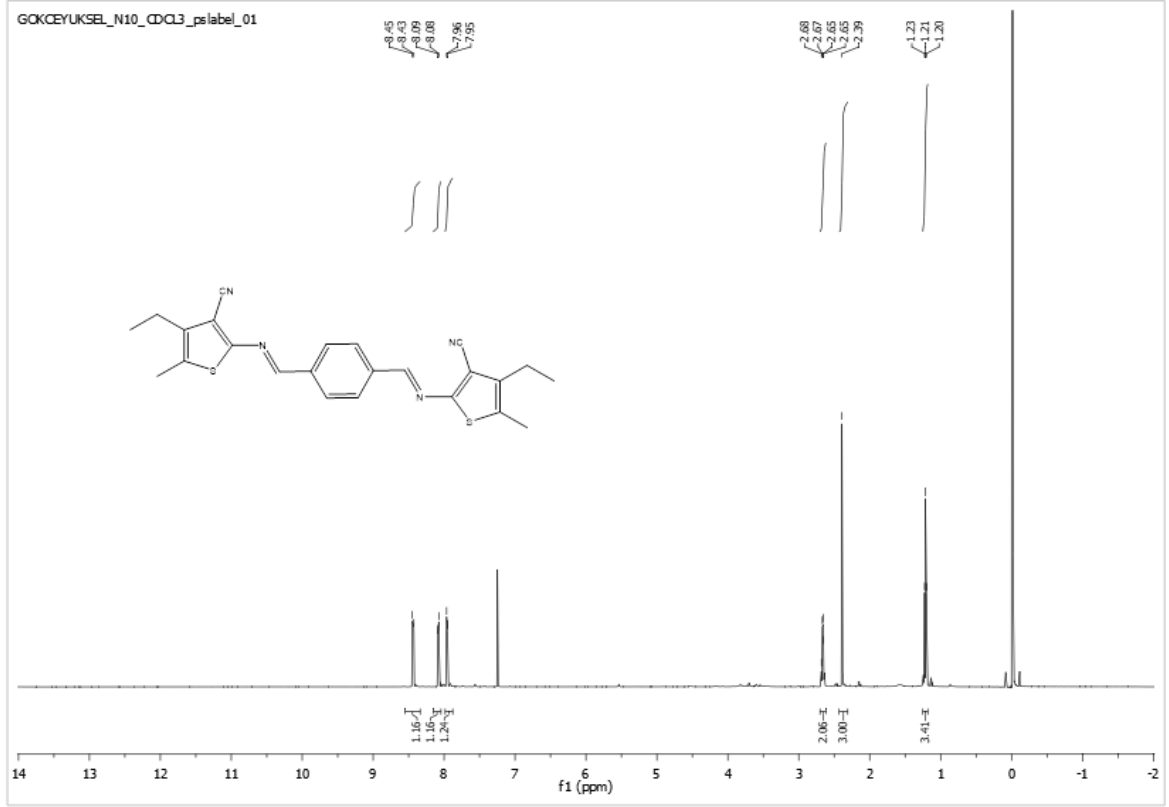
Şekil Ek-1.35. 2g bileşiğinin APT spektrumu



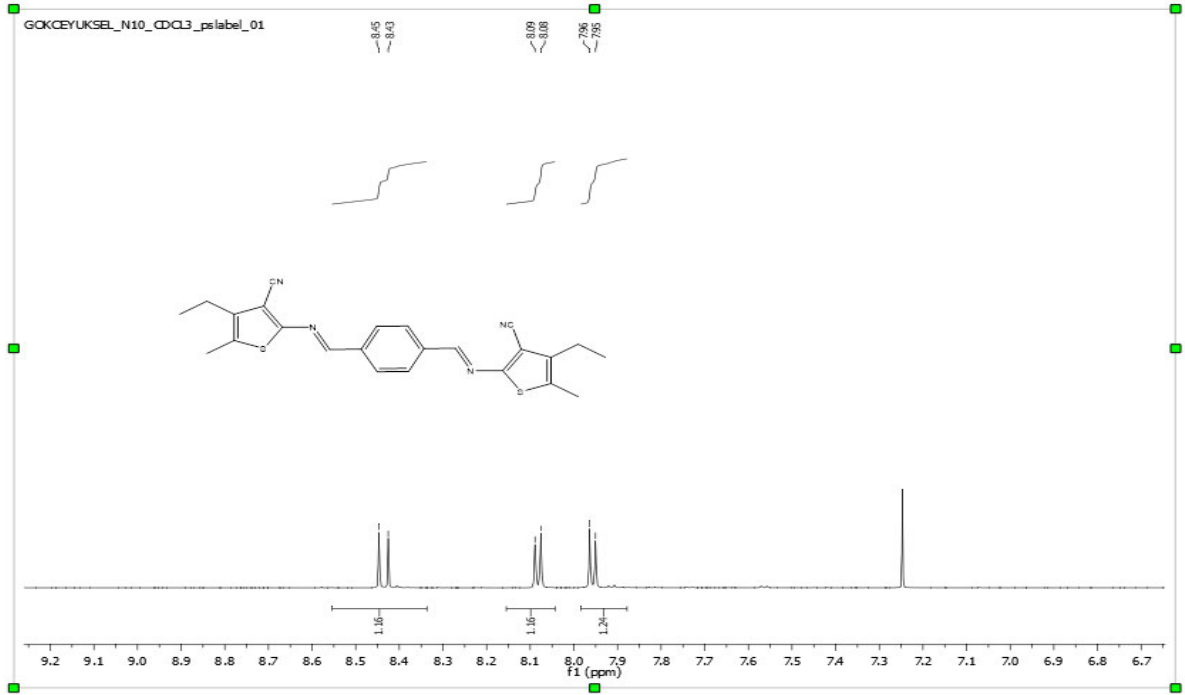
Şekil Ek-1.36. 2g bileşiğinin kütle spektrumu



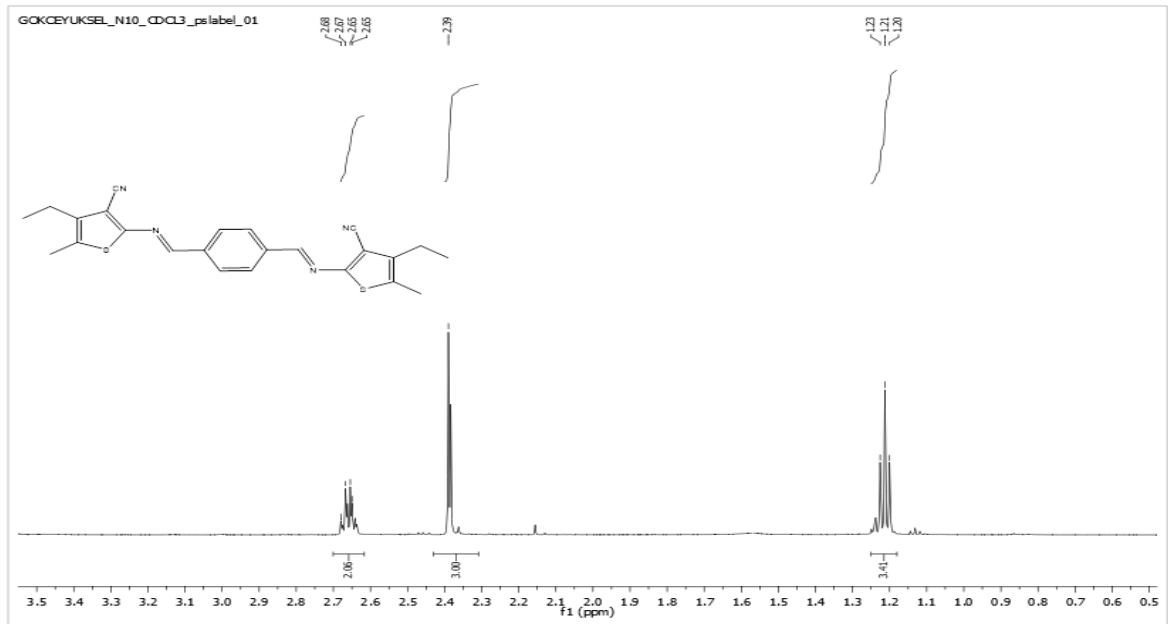
Şekil Ek-1.37. 2h bileşiğinin FT-IR Spektrumu



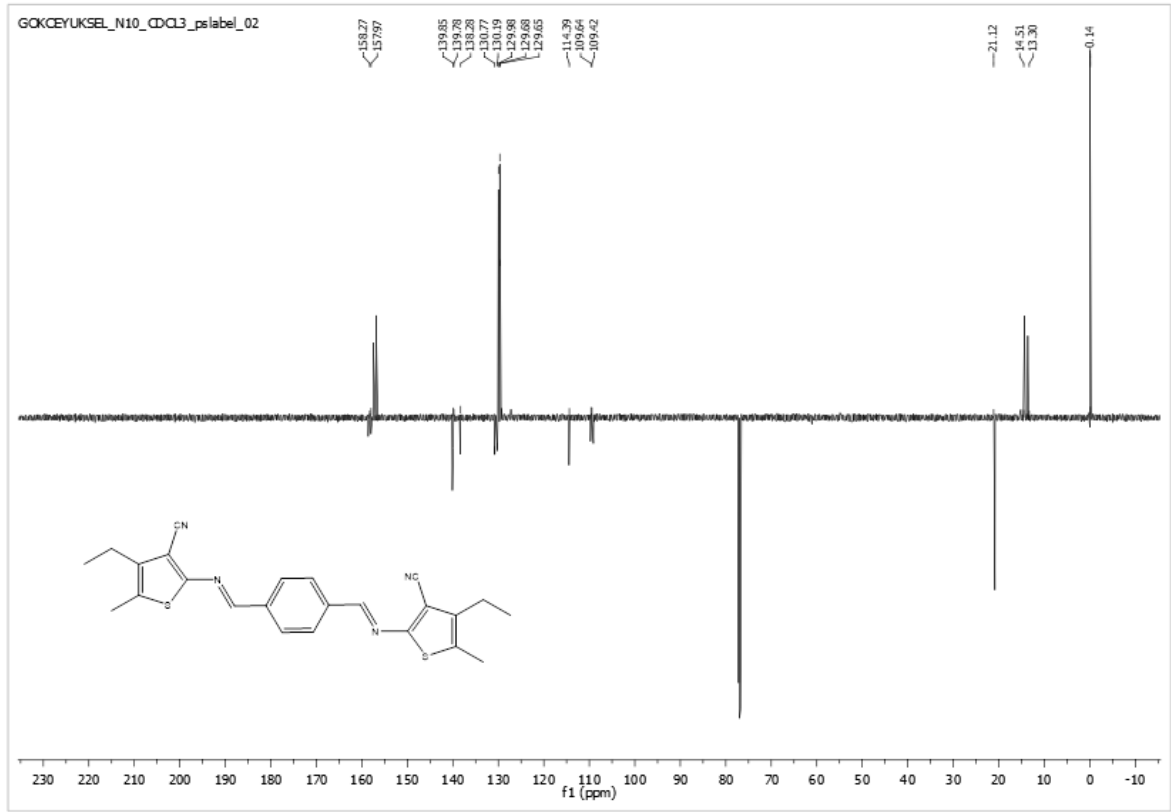
Şekil Ek-1.38. 2h bileşiğinin 0-14 ppm arasındaki ¹H NMR spektrumu



Şekil Ek-1.39. 2h bileşiğinin 7.0-8.0 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



Şekil Ek-1.40. 2h bileşiğinin 0,5-3,5 ppm arasındaki ^1H NMR spektrumu



Şekil Ek-1.41. 2h bileşiğinin APT spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YÜKSEL, Gökçe
Uyruğu :T.C.
Doğum tarihi ve yeri :
Medeni hali : Bekar
Telefon :
E-Posta : g

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|---|------------------|
| Yüksek lisans | Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı | 2023 |
| Lisans | Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği | 2013 |
| Lise | Ege Lisesi | 2009 |

İş Deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|------------|-------------------------------------|-------------------------|
| 2020-Halen | İskilip Atatürk Ortaokulu | Fen Bilimleri Öğretmeni |
| 2016-2020 | İskilip Paşaçayırı Fatih Ortaokulu | Fen Bilimleri Öğretmeni |
| 2013-2016 | İskilip Çatkara Ahmet Koz Ortaokulu | Fen Bilimleri Öğretmeni |

Akademik Aktiviteler

2022 yılı 1689B012272454 numaralı 2204-B Ortaokul Öğrencileri Araştırma Projeleri Yarışması Samsun Bölge Yarışması proje danışmanı

2019 yılı L19B344 numaralı İskilip Paşaçayırı Fatih Ortaokulu 4006 Tübitak Bilim Fuarı proje yürütücülüğü

2018 yılı D18B227 numaralı İskilip Paşaçayırı Fatih Ortaokulu 4006 Tübitak Bilim Fuarı proje yürütücülüğü

2012 yılı X. Ulusal Fen Bilimleri ve Matematik Eğitimi Kongresi bildiri yayını

