

Atf İçin: Aytac S, 2021. Schiff Bazı Bileşiklerinin Çevreci Bir Yöntemle Yeniden Sentezi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(4): 2979-2991.

To Cite: Aytac S, 2021. Re-synthesis of Schiff Base Compounds by an Environmental Method. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(4): 2979-2991.

Schiff Bazı Bileşiklerinin Çevreci Bir Yöntemle Yeniden Sentezi

Sertan AYTAÇ^{1*}

ÖZET: Son zamanlarda mikrodalga yöntemi kimyasal tepkimelerde hızı ve verimi artırmak için etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Mikrodalga yöntemiyle katalizör ve çözücü olmadan da tepkimelerin gerçekleştiği bilinmektedir. Bu çalışmada literatürde daha önceden sentezi gerçekleştirilmiş olan ve biyoaktif potansiyele sahip olduğu düşünülen Schiff bazı bileşiklerinin mikrodalga (MD) yöntemiyle katalizör ve çözücü kullanılmadan çevreci bir yaklaşımla yeniden sentezleri gerçekleştirildi. Çalışmada 4-metil benzaldehit ve farklı aril amin bileşikleri kullanılarak farklı Schiff bazı bileşikleri kısa sürede ve yüksek verimle elde edildi. Bileşiklerinin yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak tanımlandı.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, metanimin, mikrodalga, yeşil kimya, biyoaktivite

Re-synthesis of Schiff Base Compounds by an Environmental Method

ABSTRACT: Recently, microwave method has been used as an effective method to increase the rate and efficiency of chemical reactions. It is known that reactions take place without a catalyst and solvent with the microwave (MW) method. In this study, Schiff base compounds, which were previously synthesized in the literature and thought to have bioactive potential, were re-synthesized by microwave method without using catalysts and solvents, with an environmentally friendly approach. In the study, by using 4-methyl benzaldehyde and different aryl amine compounds, different Schiff base compounds were obtained in a short time and with high yield. The structures of the compounds were identified using ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR and elemental analysis methods.

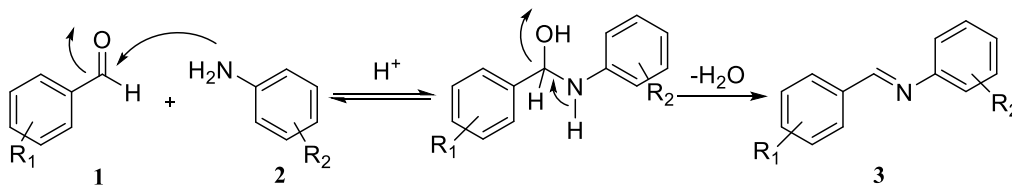
Keywords: Schiff base, methanimine, microwave, green chemistry, bioactivity

¹ Sertan AYTAÇ ([Orcid ID: 0000-0002-3196-4545](https://orcid.org/0000-0002-3196-4545)), Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Kaman MYO, Gıda İşleme Bölümü, Kırşehir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sertan AYTAÇ, e-mail: saytac@ahievran.edu.tr

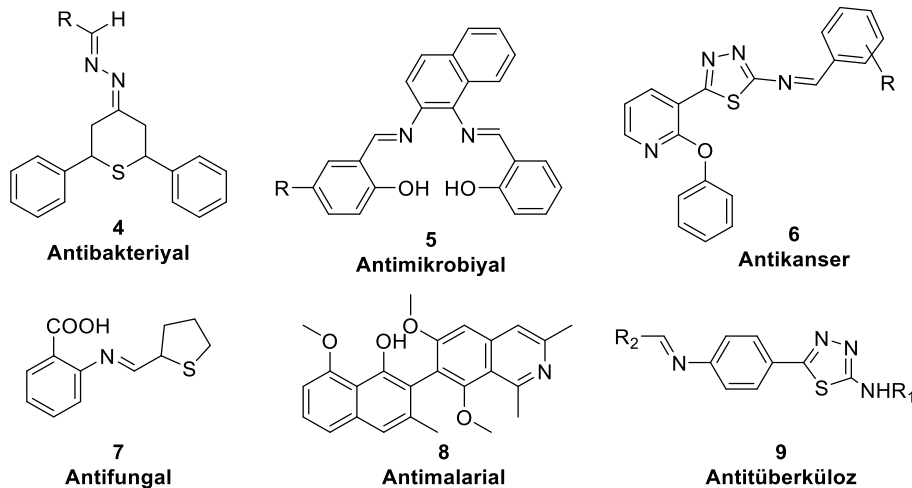
GİRİŞ

Schiff bazları ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş olup (Taşkın ve ark., 2012) bu bileşiklere imin, azometin, aldimin, ketimin gibi isimler de verilmektedir (Duman, 2007). Genel formülü $R_1CH=NR_2$ şeklinde olan Schiff bazları, aldehit veya ketonların birincil aminler ile kondenzasyonu sonucu oluşan çok yönlü bileşiklerin genel ifadesidir (Baran, 2009; Ak, 2016). Çeşitli karbonil (**1**) ve amin (**2**) bileşikleri mevcut olup farklı türevlerde yeni Schiff bazlarının (**3**) sentezi mümkündür (Feriçok ve Koç, 2019). Bu bileşiklerin sentezlerinde farklı tepkime şartları uygulanabilir. Genellikle organik çözücüler (metanol, etanol vb) kullanılarak asidik koşullardaki ısıl işlemlerle elde edilirler (Cozzi, 2004). Tepkimede çıkan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark aparatı veya $MgSO_4$ gibi nem çekici maddeler kullanılarak tepkimenin ileri yönde verimi artırılabilir. Schiff bazlarının asidik ortamda genel sentez mekanizması Şema 1'de verilmiştir (Patil ve ark., 2012).



Şema 1. Schiff bazlarının asit katalizli sentez mekanizması.

Schiff bazları endüstride kullanılan organik ara ürünlerden olup (Macho ve ark., 2004) bunların hazırlanma kolaylığı, yapısal çeşitlilikleri, çok yönlü sentezleri ve iyi çözünmesi gibi avantajları vardır (Zengin Kurt, 2018). Bundan dolayı tekstil boyalarının, polimerik malzemelerin, kozmetik malzemelerin ve ilaçların üretiminde, elektronik endüstrisi ve sıvı kristal teknolojisi gibi birçok alanda uygulama imkanı bulmuştur (Birbiçer, 1998; Bal, 2010). Bunların dışında Schiff bazları antibakteriyel, antifungal, antimalaryal, antitüberküloz, antiviral, antiinflamatuvar ve antipiretik gibi birçok biyoaktif özelliğe sahiptirler (Ömerustaoğlu, 2017). Örneğin, yapısında tiyopiran halkası bulunan **4** numaralı bileşiğin antibakteriyel (Jayabharathi ve ark., 2007), asimetrik bir yapıya sahip olan **5** numaralı bileşiğin antimikrobiyal (Nartop ve Öğütçü, 2020), tiyodiazol halkası içeren **6** numaralı bileşiğin antikanser (Vinayak ve Kumar, 2014), **7** numaralı tetrahidrotiyofen türevi bileşiğin antifungal (Sakthinathan ve ark., 2013), **8** nolu naftalen türevi bileşiğin antimalaryal (Murtaza ve ark., 2014) ve tiyodiazol türevi **9** numaralı bileşiğin ise antitüberküloz (Türk ve ark., 2020) etki gösterdikleri bildirilmiştir (Şema 2).

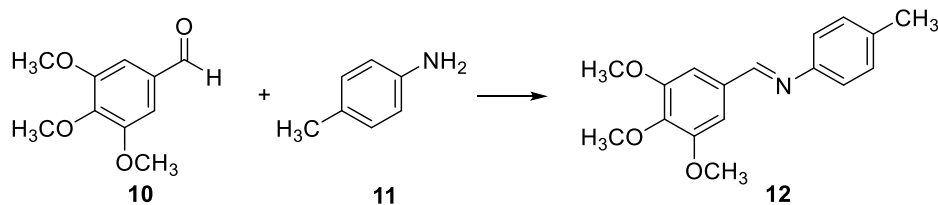


Şema 2. Bazı biyolojik aktiviteye sahip Schiff bazı bileşikleri

Birçok organik sentez yönteminde toksik nitelikli organik çözücüler kullanılmaktadır. Bu tür çözücülerin bilimsel araştırmaların maliyetini artırmasının yanı sıra özellikle insan sağlığı ve çevre kirliliği üzerine olumsuz etkilerinin olduğu da bilinmektedir (Sögüt ve Çelebi, 2020). Bundan dolayı kimyasal tepkimelerde kullanılan çözücü miktarını azaltmak veya çözücü içermeyen tepkimelerin tasarımı son zamanlarda pek çok araştırmacının ilgisini çekmektedir (Zangade ve Patil, 2019). Çözücü içermeyen tepkimeler genellikle daha kolay ve ucuzdur, ayrıca daha temiz bir çevre için de önemli avantajlar sağlamaktadır. Kimyasal sentezlerin bu şekilde yapıldığı işlemlere “yeşil kimya” denir. İnsan sağlığına zararlı maddelerin kullanımını ve üretimini azaltan veya ortadan kaldıran kimyasal ürünlerin ve işlemlerin tasarımını ifade eden “yeşil kimya” terimi dünya çapında kullanılır hale gelmiştir (Grewal ve ark., 2013).

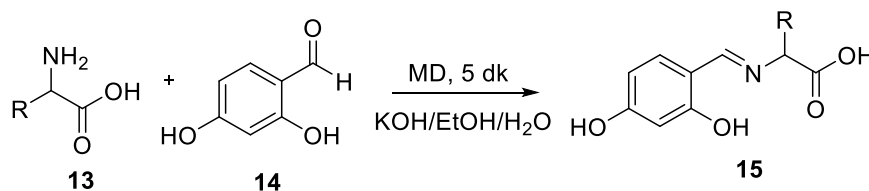
Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde çözücü kullanılmadan gerçekleştirilen tepkime yöntemlerinden biri mikrodalga sentez yöntemidir. Bu yöntem, tepkimeleri hızlandırmasının yanı sıra tepkime verimini de artırarak daha yüksek saflıkta ürün eldesini sağlamaktadır. Ayrıca daha düşük enerji kullanımıyla daha temiz ve çevreci sentez yollarının geliştirilmesine yardımcı olmaktadır (Grewal ve ark, 2013; Yılmaz, 2015). Mikrodalga enerjisi ilk olarak 1986 yılında toprak, tohum, gıda ve yemden organik çözücüler yardımıyla çeşitli bileşikler özütmek için Ganzler ve arkadaşları tarafından uygulanmış ve aynı yıl Gedye ve arkadaşları organik sentezlerde kullanmışlardır. Mikrodalga enerjisinin hızlandırma etkisi kısa sürede fark edilmiş ve başta kimya olmak üzere gıda, çevre ve biyoloji gibi alanlarda çeşitli uygulamalar geliştirilmiştir (Dai, 2006).

2006 yılında Yang ve Sun, Schiff bazlarının sentez metotları ile verimleri arasındaki ilişkiyi incelemek için bir çalışma yapmıştır. Çalışmada 3,4,5-trimetoksibenzaldehit (**10**) ve *p*-toluidin (**11**) kullanılarak (*E*)-4-metil-*N*-(3,4,5-trimetoksibenziliden)benzenamin (**12**) sentezlenmiştir. Sentez işlemi oda koşullarında (4 saatte %75 verim), refluks edilerek (7 saatten daha fazla bir sürede %72 verim) ve mikrodalga tekniği (4 dakikada %85 verim) ile olmak üzere 3 farklı şekilde gerçekleştirilmiştir (Yang ve Sun, 2006) (Şema 3).



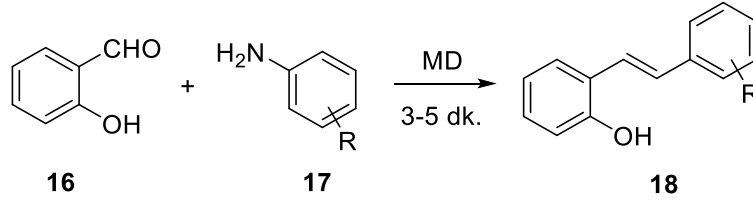
Şema 3. (*E*)-4-metil-*N*-(3,4,5-trimetoksibenziliden)benzenaminin (**12**) sentezi

Zheng ve Ma, farklı amino asitler (**13**) ve 2,4-dihidroksibenzaldehit (**14**) bileşiğini kullanarak Schiff bazı türevlerini (**15**) mikrodalga yöntemiyle %70-90 verimle sentezlemişlerdir (Şema 4). Bu bileşiklerin bir seri gümüş (I) kompleksini, α -glukosidaz inhibisyonu için test etmişler ve bunların güçlü inhibitör etki gösterdiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca, amino asit Schiff bazı gümüş komplekslerinin inhibisyon mekanizmasını ve yapı-aktivite ilişkilerini de araştırmışlardır (Zheng ve Ma, 2015).



Şema 4. Amino asit içeren Schiff bazlarının mikrodalga yöntemiyle sentezi

Mikrodalga yönteminin kullanıldığı başka bir çalışmada, başlangıç bileşikleri olarak salisilaldehit (**16**) ve süstitüe anilin türevleri (**17**) kullanılmıştır. Tepkimeler, katalizör ve çözücü kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Schiff bazlarının salisilaldimin (**18**) türevleri çok kısa sürede ve %90-97 arası yüksek verimle sentezlenmiştir (Abirami ve Nadaraj, 2014) (**Şema 5**).



Şema 5. Salisilaldimin türevi Schiff bazı (**18**) bileşiklerinin çözücü ve katalizör kullanılmadan sentezi

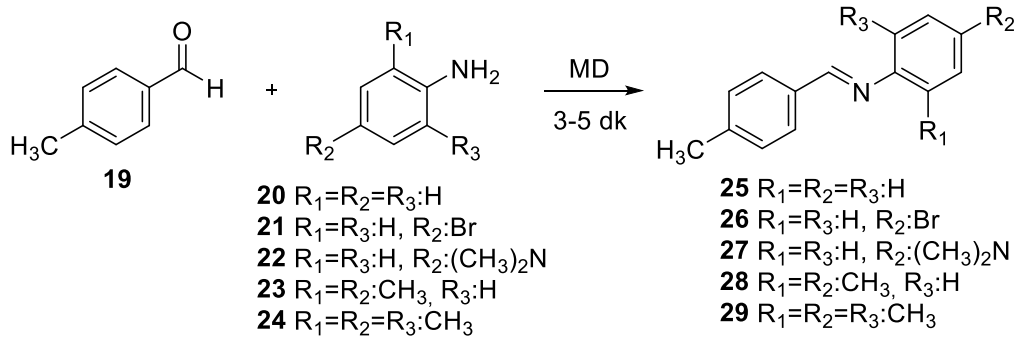
Bu çalışmada, literatürde daha önceden sentezi gerçekleştirilmiş olan **25-29** nolu bileşiklerin mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezleri planlandı. Bu bileşiklerin biyolojik aktivite özellikleriyle ilgili herhangi bir çalışma olmamasına rağmen yapıları gereği biyoaktif potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Literatürde bilinen bu bileşiklerin bazılarının sentez çalışmalarında mikrodalga yöntemi uygulanmış ancak sentezler çeşitli katalizör ve çözücüler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra klasik ısı işlemlerin uygulandığı sentez çalışmalar da mevcuttur. Bu bileşikler biyolojik aktivite potansiyelleri olduğu düşünüldüğünden çalışma konusu olarak seçildi. Katalizör ve çözücü kullanılmadan çevreci bir yaklaşımla daha az atık ve toksik madde oluşturarak yeşil kimya kapsamında yeniden sentezlenmeleri amaçlandı.

MATERYAL VE METOT

Çalışmada 4-metil benzaldehit (**19**) ve farklı aril amin bileşikleri (**20-24**) kullanılarak farklı imin bileşiklerinin (**25-29**) sentezi gerçekleştirildi (**Şema 6**). Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar ticari olarak Merck ve Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Tepkimeler, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlendi. Tepkimeler Vestel MD 20 DB model mikrodalga fırın (230 V-50 Hz, 900 W) ile gerçekleştirildi. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları, CDCl₃ kullanılarak Varian marka NMR spektrometresi ile 400 ve 100 MHz'de kaydedildi. Erime noktaları kapiler eritme aparatı kullanılarak BUCHI 530 model erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. Element analiz sonuçları da Leco CHNS-932 cihazında kaydedildi.

Schiff Bazlarının Genel Sentezi

Çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin (**25-29**) sentez yöntemi **Şema 6**'da verilmiştir. Tüm tepkimeler açık sistem içerisinde olmak üzere 5 mL'lik bir cam şişede, çözücü ve katalizör içermeyen koşullarda 900 W mikrodalga radyasyonunda gerçekleştirildi. 4-metil benzaldehit (**19**) (1 mmol) bileşiği ile farklı aril amin bileşikleri olan anilin (**20**), 4-bromanilin (**21**), *N,N*-dimetilbenzen-1,4-diamin (**22**), 2,4-dimetilanilin (**23**) ve 2,4,6-trimetilanilin (**24**) (1 mmol) ile reaksiyona sokuldu. Tepkimenin ilerlemesi TLC ile izlendi. Tüm aromatik türevler için tepkimelerin 3-5 dakika arasında tamamlandığı görüldü. Elde edilen maddelerin ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR ve Elementel analizleri gerçekleştirildi. Analiz sonucuna göre her bir tepkimeye tek bir bileşik olduğu tespit edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan Schiff bazı bileşikleri (**25-29**) elde edildi.



Şema 6. Farklı aril amin bileşikleri kullanılarak Schiff bazlarının mikrodalga yöntemiyle sentezi

BULGULAR VE TARTIŞMA

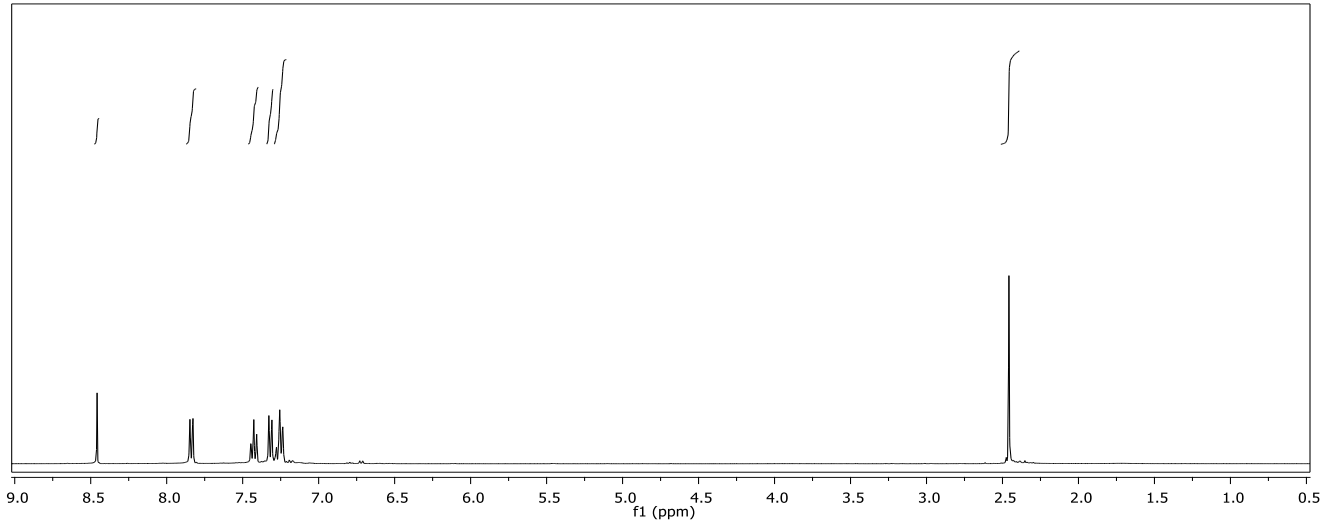
Geleneksel ısıtma yönteminde kullanılan ısı kaynağı tepkime kabını aşırı ısıtırken tepkime ortamının sıcaklığının nispeten daha düşük olmasına ve sisteme enerji transferinin daha yavaş ve bazen de yetersiz olmasına sebebiyet vermektedir. Mikrodalga yöntemi daha etkin ve homojen bir ısıtma sağladığından dolayı, geleneksel sentez yöntemine göre daha verimli bir yöntemdir (Ermiş, 2016). Geleneksel ısıtma yöntemleriyle bazen günlerce dahi sürebilen tepkimeler, mikrodalga radyasyonu kullanılarak çok daha kısa bir sürede gerçekleşebilmektedir. Birçok kimyasal tepkime bu teknik ile yapılmış ve tepkimelerde kısa sürede daha yüksek verimler oluşması sağlanmıştır (Kuşlu ve Bayramoğlu, 2002). Literatürde, bu çalışmanın alanına girecek nitelikte ve mikrodalga enerjisinin özelliğinden kaynaklanan yeni kimyasal sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerde mikrodalga enerjisinin kullanılmasının zaman, verim ve seçicilik açısından avantajlı yönleri tespit edilmiştir.

Literatürde **25** numaralı bileşiğin sentezi için birkaç yöntem uygulanmıştır. Bunlardan birinde Tamilthendral ve arkadaşları, bu bileşiği 4-metilbenzil alkol ile anilin kondenzasyonundan elde etmiştir. Tepkime, KO_tBu'li ortamda Ru-aren katalizör kullanarak toluen içinde 60 °C'de 12 saat refluks edilerek %98 verimle gerçekleştirmiştir (Tamilthendral ve ark., 2020). Yeşil kimya kapsamında gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise limon, portakal, amala ve mango meyvelerinden su ile özütleme sonucu elde edilen doğal asitler katalizör olarak kullanılmıştır. 4-metilbenzaldehit ile anilin tepkimeye sokulmuş ve %60-65 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Phadnaik, 2020). SrTiO₃ katalizörü kullanılarak toluen içinde 110 °C'de 24 saat refluks edilen 4-metilbenzaldehit ve anilin, %100 verimle **25** numaralı bileşiği vermiştir (Srilakshmi ve ark., 2018). 2007 yılında yapılan başka bir çalışmada ise Landge ve arkadaşları aynı bileşiği, mikrodalga tekniği ile K-10 eşliğinde ve 140 °C'de 4-metilbenzil amin ile anilin tepkimesinden %84 verimle gerçekleştirmiştir (Landge ve ark., 2007). Literatürde **26** numaralı bileşiğin sentezine ilişkin bir çalışma Kshash tarafından rapor edilmiştir. Sentez, asetik asit katalizörlüğünde ve etanol içinde refluks düzeneği ile 3 saatte gerçekleştirilmiştir. 4-metilbenzaldehit ve 4-bromoanilin kullanıldığı tepkimede %75 verim elde edilmiştir (Kshash, 2020). **27** numaralı bileşiğin sentezine dair yapılan bir çalışmada, 4-metilbenzaldehit bileşiğinin *N,N*-dimetilbenzen-1,4-diamin ile oda koşullarında ve etanol içinde 30 dakikada süreyle tepkimeye sokulmuş ve bu bileşik elde edilmiştir. Çalışmada elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiş ancak verimle ilgili bir bilgi paylaşılmamıştır (Chenzhong ve ark., 2015). **28** numaralı bileşiğin ise anilin ile 4-metilbenzaldehitin etanol içinde 3 saat refluks edilerek %81 verimle sentezlendiği literatürden bilinmektedir (Sridharan ve ark., 2007). Bir başka çalışmada ise 2,4-dimetilbenzenamin ve 4-metilbenzil alkol, KO_tBu varlığında ve farklı Ru(II) katalizörleri eşliğinde tepkimeye sokulmuş %5-22 arası verimle yan ürün olarak elde edilmiştir. Tepkimeler refluks düzeneği ile 120 °C'de 24 saatte gerçekleşmiştir (Karaca ve ark., 2021). **29** numaralı bileşiğin sentezlendiği tek çalışmada ise 2,4,6-trimetilbenzenamin ve 4-metilbenzaldehit CDCl₃ içinde oda sıcaklığında çözülmüş

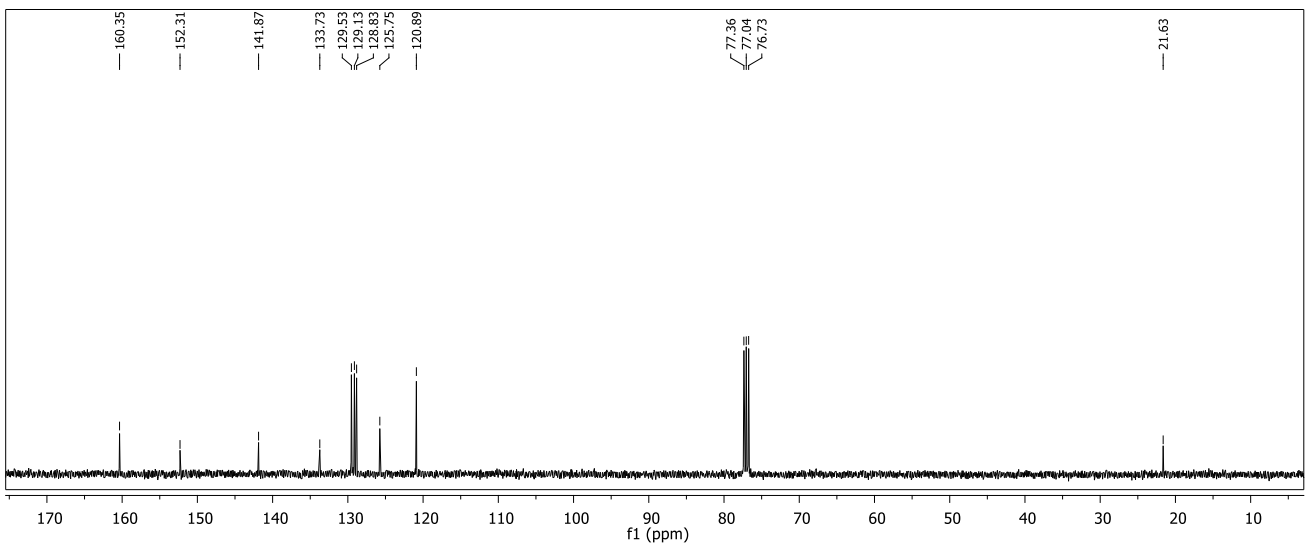
ve Ir metal kompleksleri katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışmada tepkimeye ait bir gerçekleşme süresi ve verim bilgisi verilmemiştir (Lee ve ark., 2002).

Geçmiş literatür çalışmaları ve sentez planları da göz önüne alınarak gerçekleştirilen bu çalışmada, 4-metil benzaldehit (**19**) ve farklı aril amin bileşikleri (**20-24**) çıkış bileşikleri olarak kullanıldı ve tepkime ortamına herhangi bir katalizör veya çözücü ilave edilmeden Schiff bazı bileşikleri (**25-29**) yeniden sentezlendi (Şema 6). Sentezlere ait sonuçlar ve spektral veriler aşağıda verilmiştir.

(E)-N-fenil-1-(p-tolil)metanimin (25): Verim: %92; E.N: 46-47 °C (Lit.44-45 °C, Cordes ve Jencks, 1962); sarı renkli katı. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.46 (s, 1H), 7.84 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.43 (t, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.32 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.26 (t, *J*=8.4 Hz, 3H), 2.46 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 160.35, 152.31, 141.87, 133.73, 129.53, 129.13, 128.83, 125.75, 120.89, 21.63. IR (KBr) (cm⁻¹): 3027, 1624, 1589, 1484, 1191, 1171. Elementel analiz: C₁₄H₁₃N Hesaplanan: C, 86.12; H, 6.71; N, 7.17; Deneysel: C, 86.17; H, 6.70; N, 7.13.



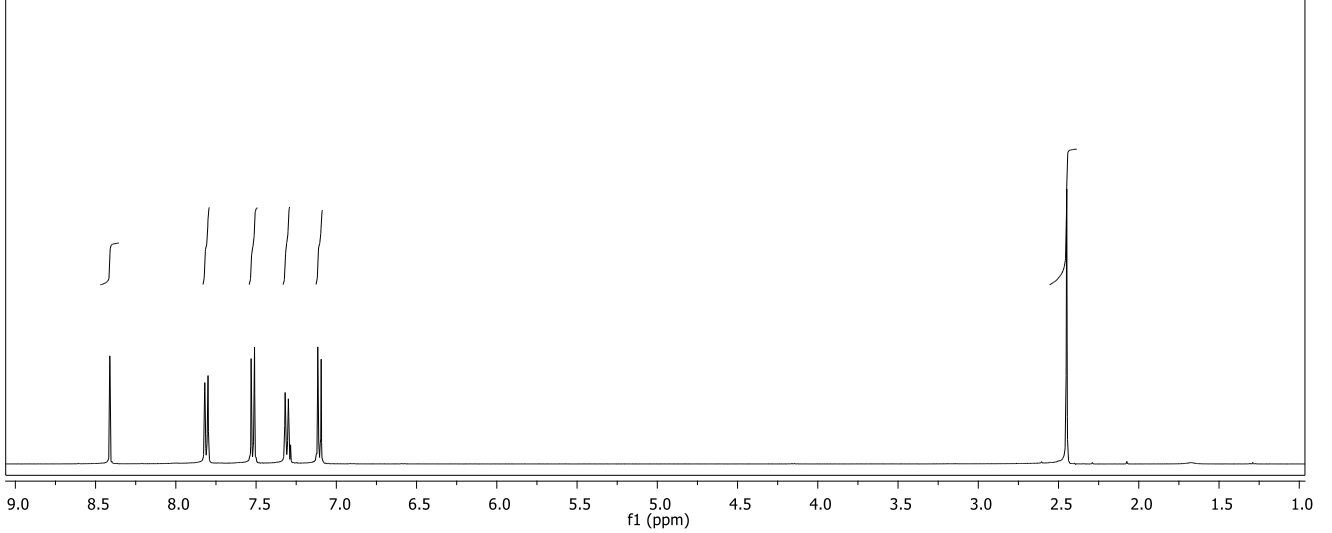
Şekil 1. Bileşik 25'e ait ¹H NMR spektrumu



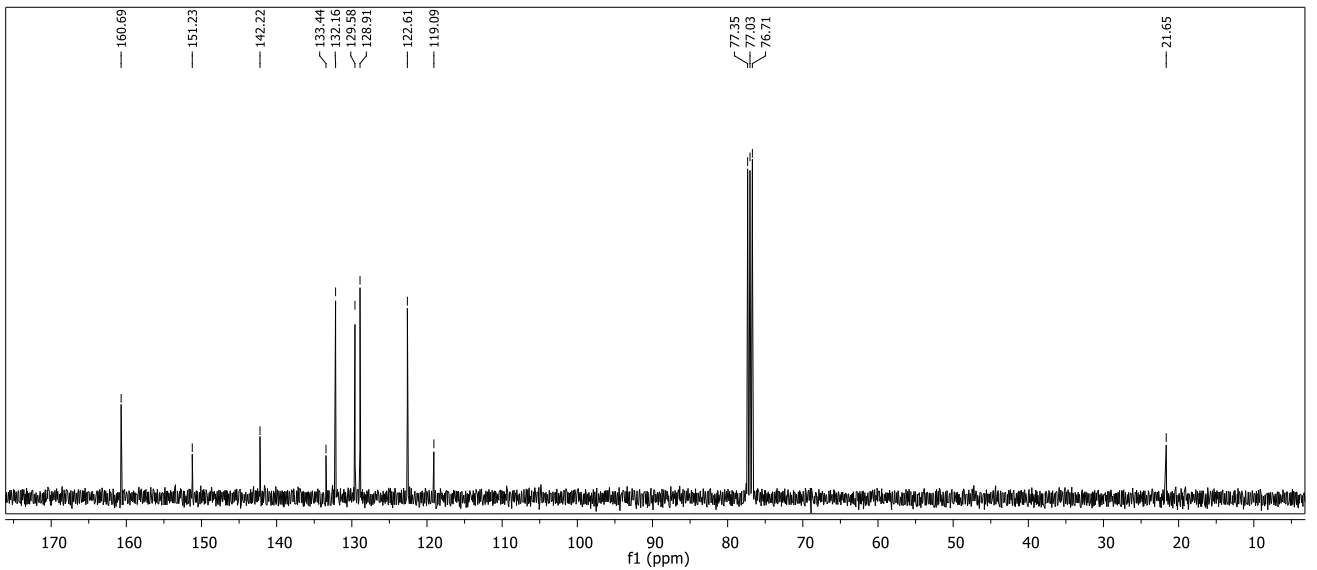
Şekil 2. Bileşik 25'e ait ¹³C NMR spektrumu

(E)-N-(4-bromfenil)-1-(p-tolil)metanimin (26): Verim: %95; E.N: 178-179 °C (Lit.180-181 °C, Gyl'akhmedov ve Akhmedov, 1978); beyaz renkli katı. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.41 (s, 1H), 7.81 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.52 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.31 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.11 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 2.45

(s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 160.69, 151.23, 142.22, 133.44, 132.16, 129.58, 128.91, 122.61, 119.09, 21.65. IR (KBr)(cm^{-1}): 2872, 1622, 1606, 1567, 1476, 1352, 1261, 1101, 969. Elementel analiz: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}$ Hesaplanan: C, 61.33; H, 4.41; N, 5.11; Deneysel: C, 61.29; H, 4.46; N, 5.11.

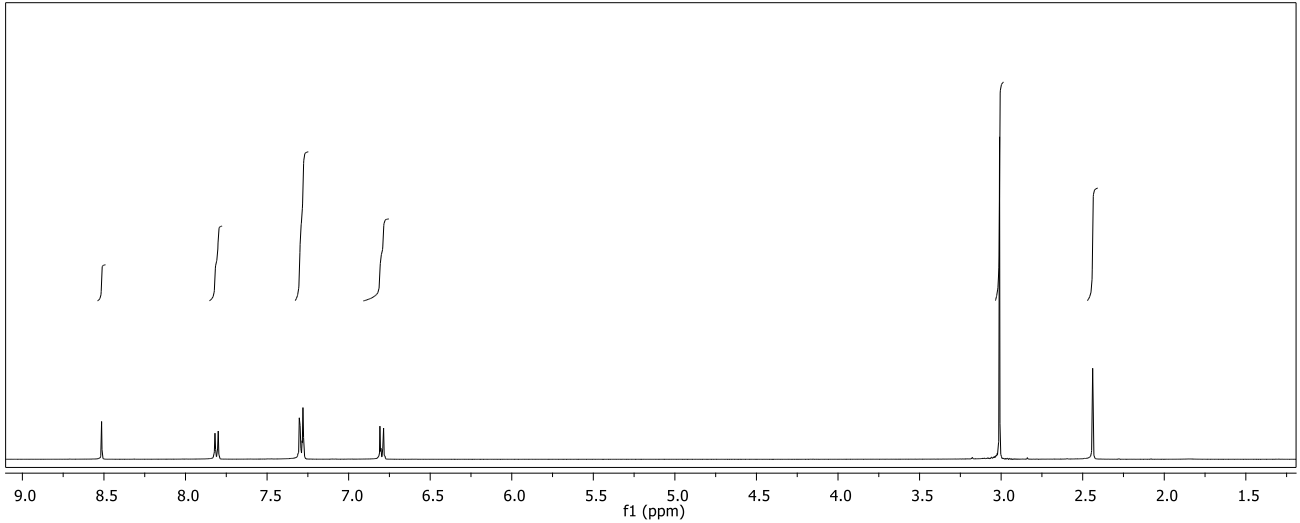
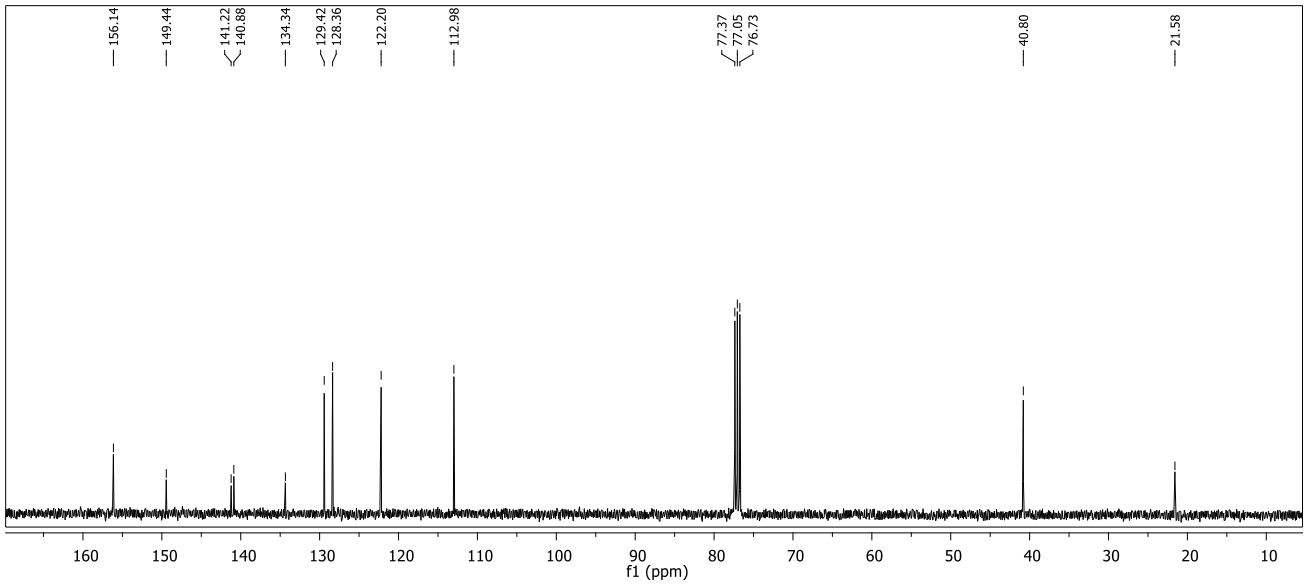


Şekil 3. Bileşik 26'ya ait ^1H NMR spektrumu

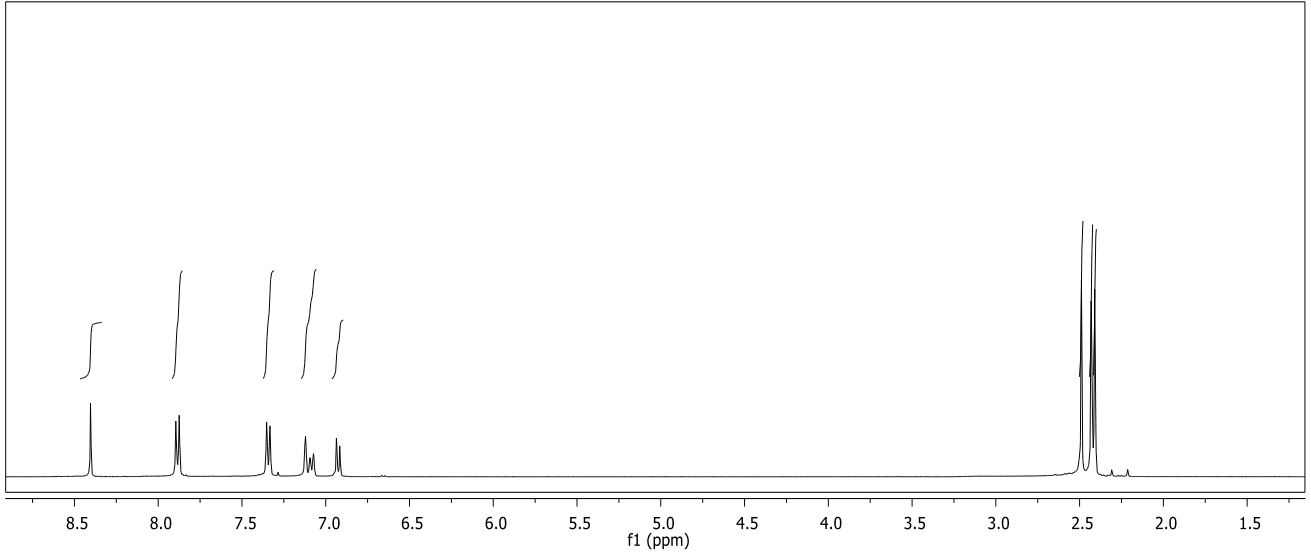
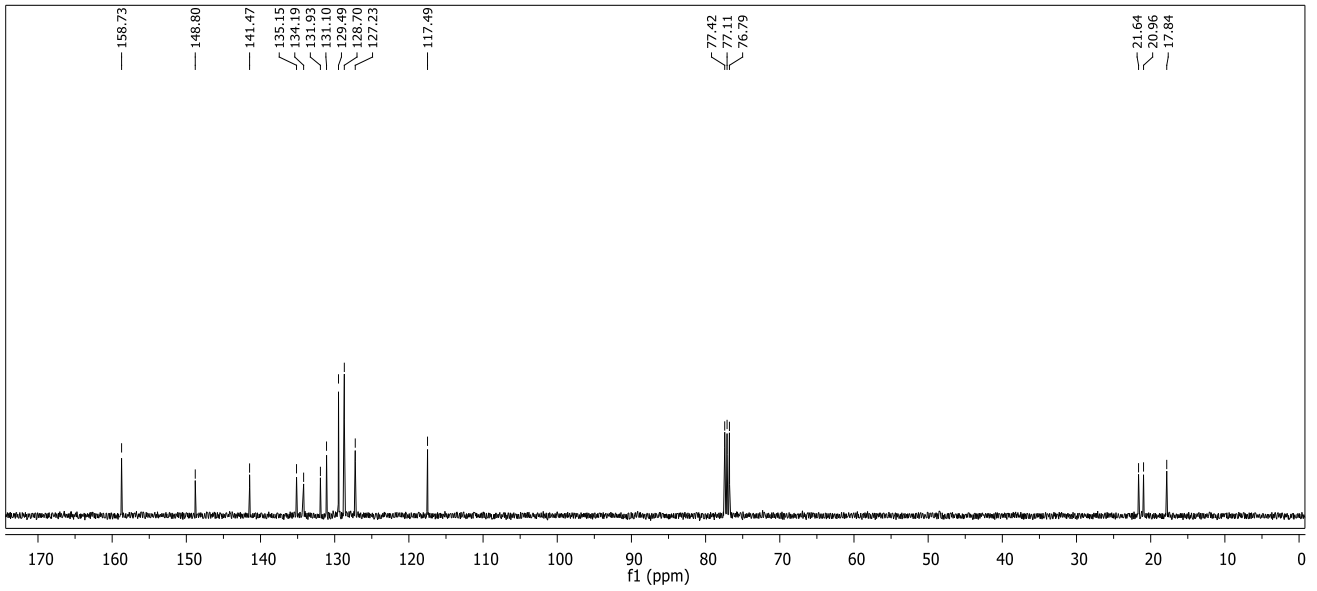


Şekil 4. Bileşik 26'ya ait ^{13}C NMR spektrumu

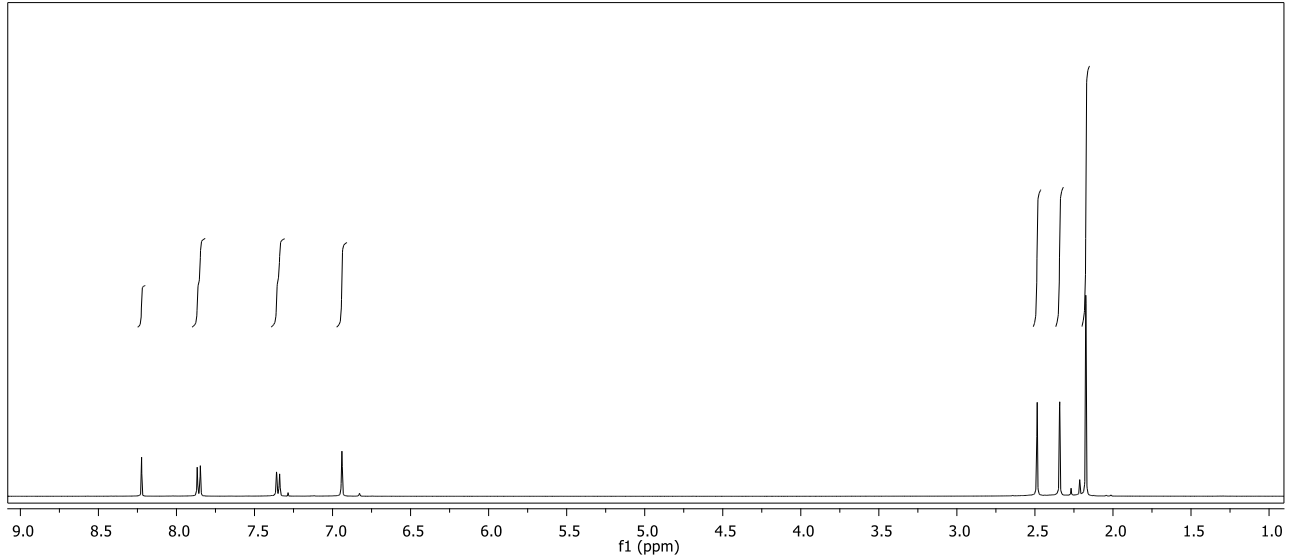
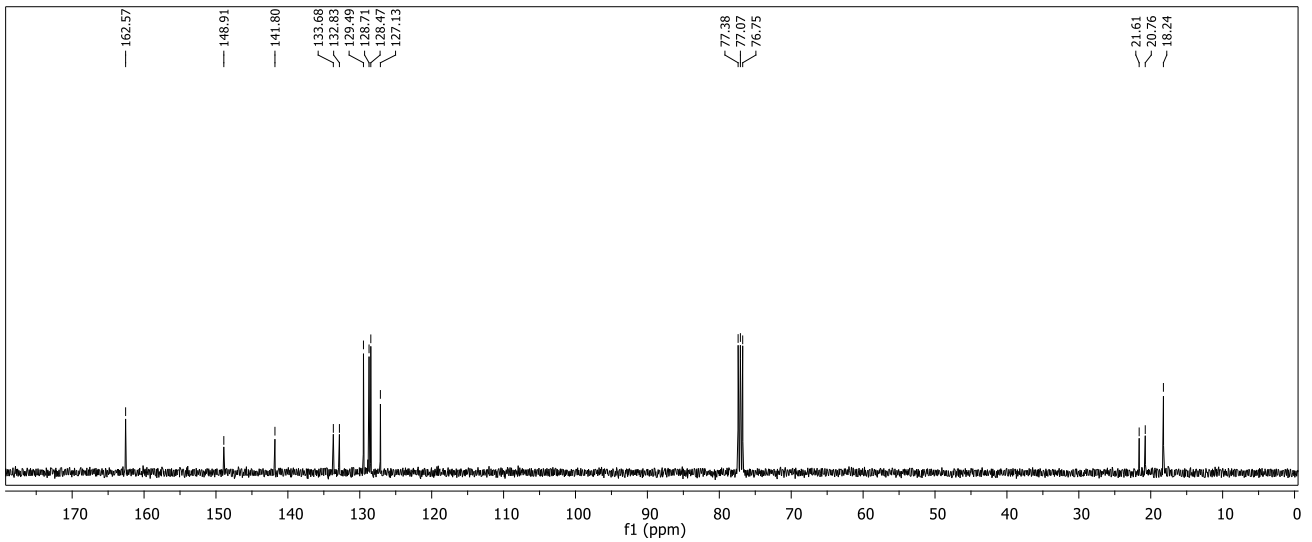
(E)-N,N-dimethyl-4-((4-metilbenziliden)amino)anilin (27): Verim: %94; E.N: 143-144 $^{\circ}\text{C}$ (Lit. 145-146 $^{\circ}\text{C}$. Neuvonen ve ark., 2006); açık sarı renkli katı. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.51 (s, 1H), 7.81 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.29 (dd, $J=7.0, 2.0$ Hz, 4H), 6.80 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.01 (s, 6H), 2.44 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.14, 149.44, 141.22, 140.88, 134.34, 129.42, 128.36, 122.20, 112.98, 40.80, 21.58. IR (KBr) (cm^{-1}): 2881, 1619, 1519, 1361, 1228, 1062, 822. Elementel analiz: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ Hesaplanan: C, 80.63; H, 7.61; N, 11.75 Deneysel: C, 80.66; H, 7.59; N, 11.78.

Şekil 5. Bileşik 27'ye ait ¹H NMR spektrumuŞekil 6. Bileşik 27'ye ait ¹³C NMR spektrumu

(E)-N-(2,4-dimetilfenil)-1-(p-tolil)metanimin (28): Verim: %96; sarı renkli yağimsı madde. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.40 (s, 1H), 7.88 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.34 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.15-7.05 (m, 2H), 6.93 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 2.49 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.41 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 158.73, 148.80, 141.47, 135.15, 134.19, 131.93, 131.10, 129.49, 128.70, 127.23, 117.49, 21.64, 20.96, 17.84. IR (KBr) (cm⁻¹): 2919, 1629, 1607, 1511, 1491, 1452, 1196, 1172. Elementel analiz: C₁₆H₁₇N Hesaplanan: C, 86.05; H, 7.67; N, 6.27; Deneysel: C, 86.08; H, 7.64; N, 6.31.

Şekil 7. Bileşik 28'e ait ^1H NMR spektrumuŞekil 8. Bileşik 28'e ait ^{13}C NMR spektrumu

(E)-N-(2,4,6-trimetilfenil)-1-(p-tolil)metanimin (29): %93-94; E.N:55-56 $^{\circ}\text{C}$; sarı renkli katı. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.22 (s, 1H), 7.86 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.94 (s, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.17 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162.57, 148.91, 141.80, 133.68, 132.83, 129.49, 128.71, 128.47, 127.13, 21.61, 20.76, 18.24. IR (KBr) (cm^{-1}): 2916, 1638, 1607, 1479, 1195, 1172, 1144. Elementel analiz: $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ Hesaplanan: C, 86.03; H, 8.07; N, 5.90; Deneysel: C, 86.00; H, 8.03; N, 5.96.

Şekil 9. Bileşik 29'a ait ¹H NMR spektrumuŞekil 10. Bileşik 29'a ait ¹³C NMR spektrumu

SONUÇ

Schiff bazı oluşum tepkimeleri organik kimya ve tıbbi kimya açısından ele alındığında en önemli tepkimelerden biridir. Schiff bazları α -aminonitrillerin asimetrik sentezinde, ikincil aminlerin hazırlanmasında ve siklokatalizasyon tepkimelerinde çok yönlü bileşenler olarak kullanılmasının yanı sıra çok çeşitli biyoaktiviteye de sahip bileşiklerdir. Bu çalışmada, daha önceden sentezi yapılmış olan bazı Schiff bazı bileşiklerinin sentezleri çevreci bir yöntem olan mikrodalga yöntemiyle yan ürün oluşumu gözlenmeden hızlı şekilde ve yüksek verimle başarıyla gerçekleştirildi. Çözücüsüz ve katalizörsüz ortamda tek kap içinde gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimeleri, klasik ısı tepkimelerine göre daha ekonomik olmasına ilaveten daha düşük enerji kullanımı da sağlamıştır. Seçilen yöntemin uygulanmasının kolay olması ve elde edilen nihai ürünler için ek bir saflaştırma işlemine gerek duyulmaması da çalışmaya büyük avantaj sağlamış ve yeşil kimya hedefleri doğrultusunda çalışmanın özgün değerini artırmıştır. İlerleyen dönemlerde, literatürde farklı yöntemlerle sentezlenmiş olan ve biyolojik potansiyele sahip olan Schiff bazı bileşiklerinin daha ucuz ve çevreci bir yaklaşımla yeniden sentezleri ve aynı yöntemle literatürde mevcut olmayan yeni Schiff bazlarının sentezlerinin gerçekleştirilmesi de planlanmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) KMY.A4.21.002 nolu proje ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması sırasında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Yazar Katkısı

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması yazarın kendisine aittir.

KAYNAKLAR

- Abirami M, Nadaraj V, 2014. Synthesis of Schiff Base under Solvent-free Condition: As a Green Approach. *International Journal of ChemTech Research*, 6(4): 2534-2538.
- Ak T, 2016. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitten Türetilen Triazin İçeren Yeni Schiff Bazlarının Metal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi ve Hg(II) İyonunun Tayini İçin Spektroflorimetrik Bir Metodun Geliştirilmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Bal M, 2010. Yeni azo-Schiff Bazı Türü Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Genotoksik Özelliklerinin İncelenmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Baran T, 2009. Heterosiklik ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu. Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Birbiçer N, 1998. Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Chenzhong C, Yakun B, Chaotun C, 2015. Effect of Substituents on Reduction Potential of para-disubstituted *N*-Benzylidenebenzenamine Derivatives. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 35(6): 1302-1309.
- Cordes EH, Jencks WP, 1962. Nucleophilic Catalysis of Semicarbazone Formation by Anilines. *Journal of the American Chemical Society*, (84):5, 826–831.
- Cozzi PG, 2004. Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chemical Society Reviews*. 33 (7): 410-421.
- Dai J, 2006. Microwave-Assisted Extraction and Synthesis Studies and the Scale-Up Study with the Aid of FDTD Simulation., McGill University Department of Bioresource Engineering PhD thesis (Printed).
- Duman H, 2007. 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Ermış E, 2016. 6,6'-{oksisbis(*p*-fenilen)iminometil}}bis-(2-tert-bütilfenol) Schiff Bazının Mikrodalga Işınlama Yoluyla Sentezi, Yapı Karakterizasyonu, Tautomerik ve Solvatokromik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 17 (1):79-95.

- Feriçok G, Koç ZE, 2019. Schiff Bazı Ligand Kompleks Bileşiğinin Sentezi ve Multinükleer Fe(III)/Fe(II)/Fe(III) Geçiş Metal Kompleksinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi, 45(2):116-125.
- Grewal AS, Kumar K, Redhu S, Bhardwaj S, 2013. Microwave Assisted Synthesis: A Green Chemistry Approach. International Research Journal of Pharmaceutical and Applied Sciences, 3(5):278-285.
- Gyul'akhmedov LM, Akhmedov Sh. T, 1978. Synthesis of Some Azomethines by the Reaction of Aromatic Aldehydes with Arylamines. Uch. Zap. Azerb. Un-t. Ser. Khim. N, (4): 46-9.
- Jayabharathi J, Thanikachalam V, Thangamani A, Padmavathy M, 2007. Synthesis, AM1 Calculation, and Biological Studies of Thiopyran-4-one and Their Azine Derivatives. Medicinal Chemistry Research, (16):266-279.
- Karaca EÖ, Dehimat ZI, Yaşar S, Gürbüz N, Tebbani D, Çetinkaya B, Özdemir İ, 2021. Ru(II)-NHC Catalysed *N*-Alkylation of Amines with Alcohols Under Solvent-free Conditions. Inorganica Chimica Acta, 520, 120294.
- Kshash AH, 2020. Synthesis and Characterization of Tetrachloro-1,3-Oxazepine Derivatives and Evaluation of their Biological Activities. Acta Chimica Slovenica, (6): 113-118.
- Kuşlu S, Bayramoğlu M, 2002. Mikrodalgalar ile Materyaller Arasındaki Termal Olan ve Olmayan Etkileşimlerin İncelenmesi ve Mikrodalga Kimyası. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8(3):395-405.
- Landge SM, Atanassova V, Thimmaiah M, Török B, 2007. Microwave-assisted oxidative coupling of amines to imines on solid acid catalysts. Tetrahedron Letters, (48): 5161–5164.
- Lee D-H, Crabtree RH, Park S-K, 2002. Imination Catalysis via Two-point Binding of Substrate Aldehyde via a Metal and a Pendant Hydrogen-Bonding Group. Bulletin of the Korean Chemical Society, (23):8, 1157-1159.
- Macho V, Králik M, Hudec J, Cingelova J, 2004. One stage preparation of Schiff's Bases From Nitroarenes, Aldehydes and Carbon monoxide at Presence of Water. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 209 (1-2): 69-73.
- Murtaza G, Mumtaz A, Khan FA, Ahmad S, Azhar S, Najam-Ul-Haq M, Atif M, Khan SA, Maalik A, Alam F, Hussain I, 2014. Recent Pharmacological Advancements In Schiff Bases: A Review. Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research, 71(4):531-535.
- Nartop D, Ögütçü H, 2020. Synthesis of New Unsymmetrical Schiff Bases as Potential Antimicrobial Agents. Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 5 (1): 13-25.
- Neuvonen H, Neuvonen K, Fülöp F, 2006. Substituent Cross-Interaction Effects on the Electronic Character of the C=N Bridging Group in Substituted Benzylidene Anilines – Models for Molecular Cores of Mesogenic Compounds. A ¹³C NMR Study and Comparison with Theoretical Results. Journal of Organic Chemistry, 71 (8):3141-3148.
- Ömerustaoğlu H, 2017. 5-Pirazolon-Üre Türevli Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Patil S, Jadhav SD, Patil UD, 2012. Natural Acid Catalyzed Synthesis of Schiff Base under Solvent-free Condition: As a Green Approach. Archives of Applied Science Research, 4 (2):1074-1078.
- Phadnaik G, 2020. Green Synthesis of Azomethines in natural solvents. Research Journal of Chemical Sciences, 10(3):44-47.
- Sakthinathan SP, Suresh R, Mala V, Sathiyamoorthi K, Kamalakkannan D, Ranganathan K, Joseph SJ, Vanangamudi G, Thirunarayanan G, 2013. Synthesis, Spectral Correlations and Biological Evaluation of Some Aryl (*E*)-*N*-Benzylidene-3-nitrobenzenamines. International Journal of Scientific Research in Knowledge, 1(11): 472-483.

- Söğüt Ö, Çelebi B, 2020. Daha Temiz Analizler: Yeşil Kimya. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, (8): 160-175.
- Sridharan V, Perumal PT, Avendano C, Menendez JC, 2007. The first aza Diels-Alder Reaction Involving an α,β -unsaturated Hydrazone as the Dienophile: Stereoselective Synthesis of C-4 Functionalized 1,2,3,4-tetrahydroquinolines Containing a Quaternary Stereocenter. Organic & Biomolecular Chemistry, (5):1351-1353.
- Srilakshmi C, Saraf R, Shivakumara C, 2018. Structural Studies of Multifunctional SrTiO₃ Nanocatalyst Synthesized by Microwave and Oxalate Methods: Its Catalytic Application for Condensation, Hydrogenation, and Amination Reactions. American Chemical Society, (3):10503-10512.
- Tamilthendral V, Ramesh R, Jan Grzegorz Malecki JG, 2020. Arene diruthenium(II)-mediated Synthesis of Imines from Alcohols and Amines Under Aerobic Condition. Applied Organometallic Chemistry, 35(3):e6122.
- Taşkın OK, Öztürk ÖF, Canpolat E, 2012. Yeni Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 1(1):34-39.
- Türk S, Karakuş S, Maryam A, Oruç-Emre EE, 2020. Synthesis, Characterization, Antituberculosis Activity and Computational Studies on Novel Schiff Bases of 1,3,4-thiadiazole Derivatives. Journal of Research in Pharmacy, 24(6): 793-800.
- Vinayak S, Kumar LS, 2014. Synthesis, Characterisation and Anticancer Activity of Schiff Base Derivatives of 5-(2-phenoxypropyl)-1, 3, 4-thiadiazol-2-amine. International Research Journal of Pharmacy, (4): 62-66.
- Yang Z, Sun P, 2006. Compare of Three Ways of Synthesis of Simple Schiff Base. Molbank, M514.
- Yılmaz Ö, 2015. 1,3-Dialkil-2-Arilbenzimidazolyum Tuzlarının Mikrodalga ve Klasik Isıtma Yöntemleri Kullanılarak Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Zangade S, Patil P, 2019. A Review on Solvent-free Methods in Organic Synthesis. Current Organic Chemistry, 23: 2295-2318.
- Zengin Kurt B, 2018. Sinalmaldehitin Yeni Schiff Bazlarının Sentezi ve Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22 (3):1024-1032.
- Zheng JW, Ma L, 2015. Silver(I) complexes of 2,4-dihydroxybenzaldehyde-amino Acid Schiff bases- Novel noncompetitive alpha-glucosidase Inhibitors. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 25(10): 2156- 2161.