

BAZI YENİ İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Zeliha HAYVALI

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
06100 Tandoğan, Ankara, TÜRKİYE

ÖZET

3-Metoksi-4-hidroksibenzaldehit (vanilin), 3,4-dimetoksibenzaldehit (veratraldehit) ve pirol-2-karboksaldehit'in, 2-aminometilfuran (furfurilamin) ve 4-amino-1,2-dihidro-1,5-dimetil-2-metil-3H-pirazol-3-on (4-amino-fenazon, 4-aminoantipirin, 4-AAP) ile kondensasyanundan yeni Schiff bazları elde edilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları element analizi, IR, ¹H, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar kelimeler: 4-Amino-fenazon, Schiff bazları, NMR çalışmaları

ABSTRACT

The new Schiff bases were synthesized by condensation of 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (vanilline), 3,4-dimethoxybenzaldehyde (veratraldehyde) and pyrol-2-carboxaldehyde with 2-aminomethylfuran (furfurylamine) and 4-amino-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazole-3-one (4-amino-phenazone, 4-aminoantipyrine, 4-AAP). The structure of these compounds has been elucidated on the basis of elemental analysis, IR, ¹H, ¹³C-NMR and MS spectroscopic techniques.

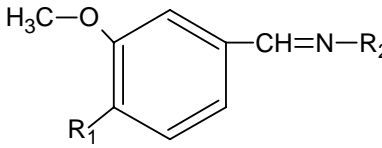
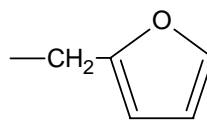
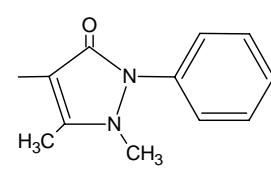
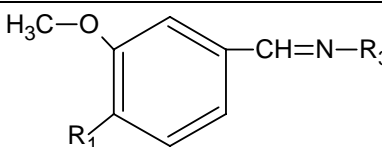
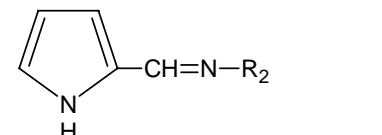
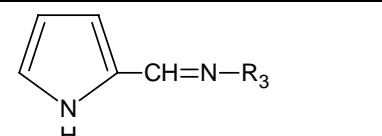
Keywords: 4-Amino-phenazone, Schiff bases, NMR studies

1. GİRİŞ

Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları (1,2), olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri (3), elektrokimyasal elektron transferi (4), foto kromik özellikleri (5) ve bazı toksik metallere kompleks oluşturmaları (6) gibi önemli pekçok konuda çalışılan bir konudur. Ayrıca ligandların önemli bir sınıfıdır ve günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur (7-9). Bu bileşikler supramoleküler bileşiklerin eldesinde son derece önemlidir (10-14). Schiff bazı türevlerinin biyolojide, klinik, farmakolojik ve analitik bakımdan çok önemli bileşikler olduğu daha önceki çalışmalarda kaydedilmiştir (15). 4-Aminoantipirin komplekslerinin kullanıldığı bazı ilaç aktif maddelerinin serbest organik bileşiklere nazaran bakteri ve mantarlarda daha yüksek bir aktivite gösterdiği bulunmuştur (15). Ayrıca furfurilamin ve vanilin türevi bileşiklerin önemli biyokimyasal özellikler gösterdikleri bilinmekte ve bu amaçla bu tür bileşiklerin sentezi ve biyolojik aktiviteleri araştırılmaktadır (16-18).

Bu çalışmada, vanilin, 3,4-dimetoksibenzaldehit ve pirol-2-karboksaldehitin, furfurilamin ve 4-amino-fenazon ile reaksiyonundan toplam altı maddeden oluşan bir seri Schiff bazı sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır (Şekil 1).

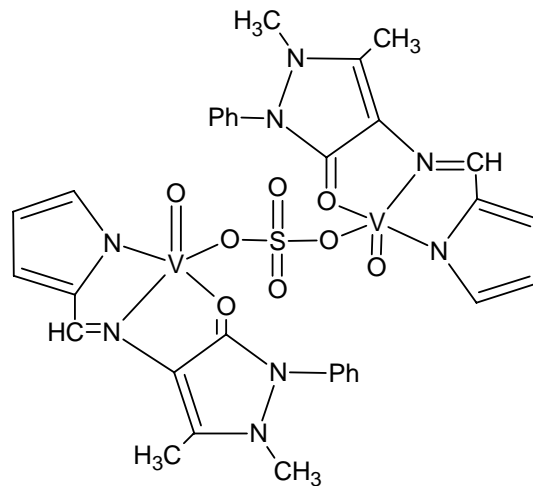
e-mail: zhayvali@science.ankara.edu.tr

	Bil No	R ₁	R ₂	R ₃
	(1)	OH		
	(2)	OCH ₃		
	(3)	OH		
	(4)	OCH ₃		
	(5)	-		
	(6)	-		

Şekil 1: Sentezlenen bileşiklerin formülleri

Bileşik (3) çelikte korozyon inhibitörü olarak kullanılmış ancak yapısı hakkında herhangi bir spektroskopik çalışma yapılmamıştır (19).

Pirol-2-karboksaldehit ve furfurilamin'in reaksiyonundan elde edilen 1,5-dimetil-2-fenil-4-[(1*H*-pirol-2-metilen)amino]-1,2-dihidro-3*H*-pirazol-3-on (6) bileşiği El-Dissouky ve arkadaşları tarafından çalışılmış ancak ligandın yapısı spektroskopik tekniklerle aydınlatılmadan oksovanadyum (IV) kompleksi sentezlenmiştir (20) (Şekil 2).

Şekil 2. 1,5-dimetil-2-fenil-4-[(1*H*-pirol-2-metilen)amino]-1,2-dihidro-3*H*-pirazol-3-on okso-vanadyum kompleksi

Şekilden görüldüğü gibi ligandın imin (-C=N-) azotu ile 4-aminoantipirin'in C=O grubundaki oksijeni metal ile kompleks vermektedir. Bu düşünce ile bileşik (3) ve (4) ün Ni²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ iyonları ile komplekslerinin sentezlenmesine çalışılmış ancak saf olarak ürün elde edilememiştir.

2. YÖNTEM VE BULGULAR

2.1. Genel

Çözücüler Merck, Aldrich ve Riedel'den satın alındı. Amin ve aldehitler Aldrich firmasından satın alındı. Erime noktası tayini Gallencamp marka cihazı ile yapıldı. IR (KBr) disk spektrumları Matson 1000 FT-IR spektrometresi ile 4000-400 cm⁻¹ aralıkta 2 cm⁻¹ çözünürlükte kaydedildi ve FIRST Software programı ile değerlendirildi. Element analizleri LECO CHNS-932C cihazıyla yapıldı. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, SiMe₄ iç standart), ¹³C-NMR (101.6 MHz, CDCl₃, SiMe₄ iç standart) Bruker Avance DPX FT-NMR spektrometresi ile kaydedildi. Kütle spektrumları VG-ZAPSPEC spektrometresi ile APCI yöntemine göre alındı.

2.2. Sentezler

2.2.1. 4-[(2-furilmetil)imino]metil-2-metoksifenol (1)

Vanilin (5 g; 0.03 mol) 25 ml etanolde çözüldü. Üzerine furfurilamin'in (3.2 g; 0.03 mol) 25 ml etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Yarım saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün süzülerek ayrıldı ve asetonitrilden tekrar kristallendirildi. Şeffaf parlak kristaller elde edildi. Verim: 6.30 g (% 83); e.n: 126°C; C₁₃H₁₃O₃N: Hesaplanan: C, 67.53; H, 5.62; N, 6.06, Bulunan: C, 67.99; H, 5.94; N, 6.25; MS (APCI) m/z: Hesaplanan (Bulunan) 231, (231).

2.2.2. N-(3,4-dimetoksibenziliden)-1-(2-furil)metanamin (2)

3,4-Dimetoksibenzaldehit'in (2 g; 0.01 mol) 10 mL metanoldeki çözeltisi üzerine furfurilamin'in (1.1 g; 0.01 mol) 50 mL etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Yarım saat ısıttıktan sonra kristallenmek üzere bırakıldı. Yağimsı ürün hekzan ile yıkandı. Verim: 1.85 g (% 63); C₁₄H₁₅O₃N: Hesaplanan: C, 68.57; H, 6.12; N, 5.71, Bulunan: C, 68.98; H, 6.46; N, 5.96.

2.2.3. 4-[(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino]-1,5-dimetil-2-fenil-1,2-dihidro-3H-pirazol-3-on (3)

Bileşik (3) bileşik (1) deki gibi vanilin (5 g; 0.03 mol) ile (6.67 g 0.03 mol) 4-amino-fenozon kullanılarak sentezlendi. Ham ürün etanolden tekrar kristallendirildi. Parlak renkli sarı kristaller elde edildi. Verim: 8.86 g (% 80) e.n: 205 °C; C₁₉H₁₉O₃N₃: Hesaplanan: C, 67.66; H, 5.64; N, 12.46. Bulunan: C, 67.69; H, 5.78; N, 12.68.

2.2.4. 4-[(3,4-dimetoksibenziliden)amino]-1,5-dimetil-2-fenil-1,2-dihidro-3H-pirazol-3-on (4)

Bileşik (4), bileşik (2)'nin sentezinde olduğu gibi 3,4-dimetoksibenzaldehit (2 g; 0.01 mol) ile 4-amino-fenazon'un (2.44 g; 0.01 mol) reaksiyonundan elde edildi. Verim: 3.21 g (% 76) e.n: 183 °C; C₂₀H₂₁O₃N₃: Hesaplanan: C, 68.38; H, 5.98; N, 11.97; Bulunan: C, 68.76; H, 6.18; N, 12.23.

2.2.5. 1-(2-furil)-N-(1H-pirol-2-metilen)metanamin (5)

Pirol-2-karboksaldehit (2 g; 0.02 mol) 15 mL susuz etanolde çözüldü, üzerine furfuralamin'in (2 g; 0.02 mol) 15 mL etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Elde edilen ham ürün süzülerek ayrıldı ve n-hekzandan kristallendirildi. İğne şeklinde beyaz kristaller elde edildi. Verim: 2.28 g (% 62) e.n: 73 °C, C₁₀H₁₀ON₂; Hesaplanan: C 68.96; H, 5.75; N, 16.09; Bulunan: C, 69.41; H, 5.47; N, 16.29; MS (APCI) m/z: Hesaplanan (Bulunan) 175, (175).

2.2.6. 1,5-dimetil-2-fenil-4-[(1H-pirol-2-metilen)amino]-1,2-dihidro-3H-pirazol-3-on (6)

Pirol-2-karboksaldehit'in (2 g; 0.02 mol) 15 mL metanoldeki çözeltisi üzerine 4-aminofenazon'un (4.27 g; 0.02 mol) 15 mL metanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Elde edilen ham ürün metanolden tekrar kristallendirildi. Çok açık sarı renkli parlak kristaller oluştu. Verim: 3.4 g (% 58) e.n: 192 °C, C₁₆H₁₆ON₄; Hesaplanan: C, 68.57; H, 5.71; N, 20.00; Bulunan: C, 69.01; H, 5.38; N, 19.68

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yeni Schiff bazları ekimolar miktarlarda aldehit ile amin'in reaksiyonundan elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin formülleri Şekil 1 de verilmiştir. Sentezlenen bileşiklere ait IR spektrum verileri (Tablo 1) de görülmektedir. Bütün bileşiklerde (1-6) Schiff bazlarının en karakteristik piki olan azometin grubuna (CH=N) ait pik 1602-1648 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Bileşik (5) ve (6) nın IR spektrumlarında NH piki sırası ile 3169 ve 3155 cm⁻¹ kuvvetli bir bant olarak bulunmuştur. Bileşik (3), (4) ve (6) da C=O grubuna ait pik beklenildiği gibi sırasıyla 1656, 1650 ve 1652 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Tablo 1. Bileşiklerin seçilmiş IR bantları (ν cm⁻¹)

Bil. No	νC=N	νC-H _{alif.}	νC=C	νC=O	νC-O-C	νNH
1	1639	2968, 2839	1513	-	1282	-
2	1641	2920, 2837	1511	-	1269	-
3	1627	2992, 2940	1519	1656	1284	-
4	1648	2965, 2837	1510	1650	1259	-
5	1643	2974, 2843	1518	-	1317	3169
6	1602	2965, 2861	1577	1652	1321	3155

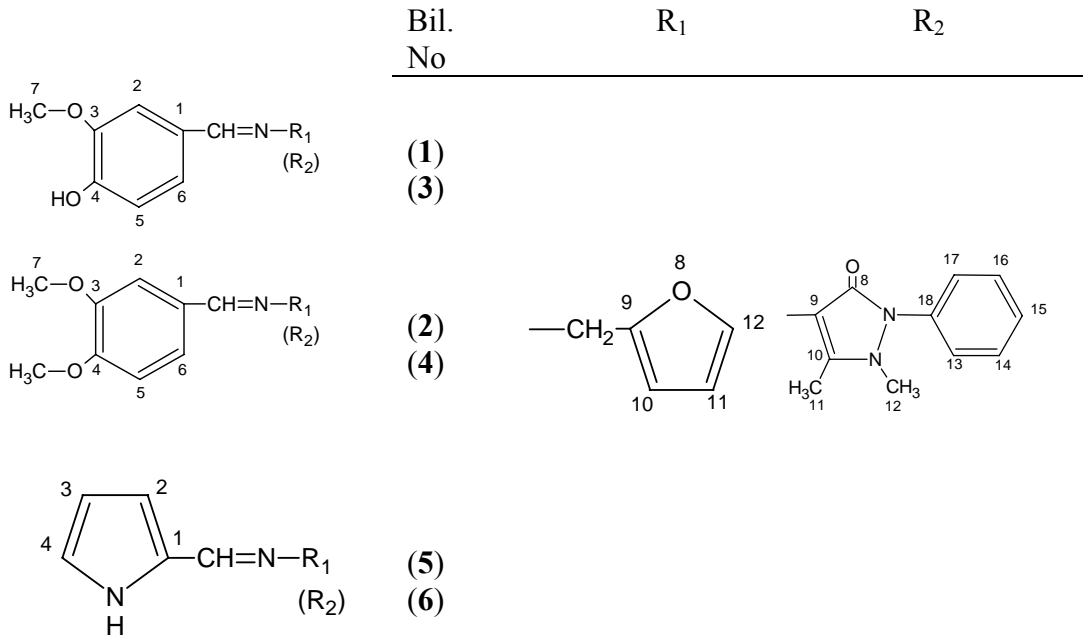
¹H-NMR spektrumlarından gözlenen pikler (Tablo 2) de verilmiştir. ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi için kullanılan numaralandırma sistemi Şekil 3 de belirtilmiştir. ¹H-NMR spektrumlarında azometin grubunun (-CH=N-) protonu tekli

pik olarak bileşik (1-6) da sırası ile 8.24, 8.26, 9.60, 9.68, 8.15 ve 9.45 ppm de gözlenmiştir. Bileşik (1) deki vanilin'in OH grubu yerine bileşik (2) de metoksi grubunun geçmesinden kaynaklanan çok fazla değişiklik olmadığı piklerin yerlerinde çok küçük kaymalar olduğu gözlenmiştir. Aynı değerlendirme bileşik (3) ve (4) içinde yapılmış onlarda da aynı şekilde piklerde çok küçük kaymalar tespit edilmiştir. Bileşik (5) ve (6) da pirol halkasının N-H protonuna ait pik sırası ile 10.0 ve 9.80 ppm de yayvan bir şekilde gözlenmiştir. Bileşik (3, 4 ve 6) da fenazon grubundaki fenil halkasına ait protonlar 7.21 ile 7.53 ppm de pik çokluğu şeklinde bulunmaktadır.

Tablo 2. Bileşiklerin ¹H-NMR spektral değerleri (CDCl₃ içinde, δ ppm; t: tekli; i: ikili, ü: üçlü, d: dördü, ç: çoklu, y: yayvan)

	1	2	3	4	5	6
OCH ₃₍₇₎	3.92 (t, 3H)	3.94 (t, 3H)	4.05 (t, 3H)	4.00 (t, 3H)	-	-
OCH ₃	-	3.94 (t, 3H)	-	3.97 (t, 3H)	-	-
CH=N	8.24 (t, 1H)	8.26 (t, 1H)	9.60 (t, 1H)	9.68 (t, 1H)	8.15 (t, 1H)	9.45 (t, 1H)
OH	9.84 (t, 1H)	-	9.85 (t, 1H)	-	-	-
H ₍₂₎	7.56 (t, 1H)	7.47 (i, 1H) (j=3 Hz)	7.28 (t, 1H)	7.28 (t, 1H)	6.57 (d, 1H) (j=2 Hz)	6.48 (d, 1H) (j=2 Hz)
H ₍₃₎	-	-	-	-	6.25 (ç, 1H)	6.16 (ü, 1H)
H ₍₄₎	-	-	-	-	6.82 (t, 1H)	6.83 (t, 1H)
H ₍₅₎	7.13 (d, 1H) (j=9 Hz)	7.19 (d, 1H) (j=10 Hz)	a	a	-	-
H ₍₆₎	6.93 (i, 1H) (j=9 Hz)	6.90 (i, 1H) (j=10 Hz)	6.98 (i, 1H) (j=9 Hz)	6.93 (i, 1H) (j=8 Hz)	-	-
H ₍₁₀₎	6.36 (ü, 1H) (j=3 Hz)	6.36 (ü, 1H) (j=3 Hz)	-	-	6.25 (ç, 1H) (j=2 Hz)	-
H ₍₁₁₎	6.29 (i, 1H) (j=3 Hz)	6.29 (i, 1H) (j=3 Hz)	2.64 (t, 1H)	2.56 (t, 1H)	6.57 (d, 1H) (j=2 Hz)	2.33 (t, 3H)
H ₍₁₂₎	7.28 (t, 1H)	7.40 (t, 1H)	3.20 (t, 1H)	3.17 (t, 1H)	7.41 (d, 1H) (j=2 Hz)	3.02 (t, 3H)
CH ₂	4.77 (t, 2H)	4.76 (t, 2H)	-	-	4.71 (t, 1H)	-
NH	-	-	-	-	10.0 (y, 1H)	9.80 (y, 1H)
H ₍₁₃₋₁₇₎	-	-	7.37-7.53 (ç, 5H)	7.35-7.52 (ç, 5H)	-	7.21-7.41 (ç, 5H)

^a H₍₅₎ ve H₍₁₃₋₁₇₎ üst üste çakışmış



Şekil 3. ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarının değerlendirmesinde kullanılan proton ve karbon numaraları

Sentezlenen bazı bileşiklerin ¹³C-NMR spektrum verileri (Tablo 3) de verilmiştir. Bileşik (1, 5 ve 6) nın spektrumlarında yapıda mevcut olan karbon sayısı kadar pik gözlenmiş ve hangi karbona ait oldukları tek tek belirtilmiştir. Bileşik (6) da fenazon grubundaki fenil halkasındaki C₁₃ ve C₁₇ karbonları 124.47 ile 129.47 ppm arasında beş tane pik olarak gözlenmesi gerekirken iki karbon pikinin üst üste çakışmasından dolayı üç pik olarak gözlenmiştir.

Tablo 3. Bileşik (1), (5) ve (6) nın ¹³C-NMR spektrum değerleri. Kimyasal kayma (δ) ppm. (CDCl₃ içinde).

	1	5	6
C ₍₁₎	152.25	152.56	150.88
C ₍₂₎	108.47	122.63	122.16
C ₍₃₎	148.90	107.42	114.90
C ₍₄₎	128.33	110.42	110.41
C ₍₅₎	147.11	-	-
C ₍₆₎	107.64	-	-
OC ₍₇₎ H ₃	56.07	-	-
CH=N	163.01	153.65	148.43
CH ₂	56.61	56.22	-
C ₍₈₎	-	-	161.37
C ₍₉₎	124.71	129.76	135.22
C ₍₁₀₎	114.07	115.42	119.34
C ₍₁₁₎	108.47	109.82	10.47
C ₍₁₂₎	142.27	142.22	36.46
C ₍₁₃₋₁₇₎	-	-	129.47 ; 127.02 ; 124.47
C ₍₁₈₎	-	-	132.35

Bileşik (1) ve (5) in kütle spektrumları kaydedilmiş ve yapılara ait molekül iyon pikleri beklenildiği şekilde çıkmış, ayrıca bileşik (1) de izotoplara ait 230 ve 232 pikleride bulunmuştur.

4. KAYNAKLAR

- [1] Park, S., Mathur, V. K. and Planalp, Roy P., “Syntheses, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt(II) Schiff Base Complexes” **Polyhedron**, 17: (2-3), 325-330, (1998).
- [2] Lu, X., Qin, S. Y., Zhou, Z. Y. and Yam, V. W. W. “Synthesis, Structure, and Ion-Binding Studies of Cobalt(II) Complexes with Aza-crown Substituted Salicylaldimine Schiff Base Ligand” **Inorganica Chimica Acta**, 346: (25) 49-56, (2003).
- [3] Olie, G. H., Olive, S., “The Chemistry of The Catalyzes Hydrogenation of Carbon Monoxide” **Springer**, Berlin, 152, (1984).
- [4] Rahaman, S. H., Choowdhury, H., Bose, D., Ghosh, R., Chen-Hsing, G., Barindra Kumar Ghosh, H., “Synthesis, Structure and Properties of Mononuclear Cobalt (II) and Cobalt (III) Pseudohalide Complexes Containing N-Donor Schiff Bases: Synthetic Control of Metal Oxidation Levels” **Polyhedron**, 24: 1755-1763, (2005).
- [5] Kunkely, H. and Vogler, A. “Photochemistry of N, N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-Diaminocyclohexane and its Co(II) Complex in Chloroform” **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 138: 51-54, (2001).
- [6] Mederos, A., Domínguez, S., Hernández-Molina, R., Sanchiz J. and Brito, F., “Coordinating Ability of Ligands Derived From Phenylenediamines” **Coordination Chemistry Reviews**, 193-195: 857-911, (1999).
- [7] Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z. and Kılıç, Z., “Schiff Bases and Their Complexes with Metal Ions. I. 2-Hydroxy-N-n-propyl-1-naphthaldimine (1) and Bis(2-hydroxy-κO-N-n-propyl-1-naphthaldiminato-κN)Nickel(II) (2),” **Acta Cryst.**, C51, 880-884, (1995).
- [8] Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z. and Kılıç, Z., “Schiff Bases and Their Complexes with Metal Ions. Part II. Structures of N-n-butyl-2-hydroxy-1-naphthaldimine and Bis[N-n-pentyl-2-hydroxy-1-naphthaldiminato]nickel(II),” **J. of Chemical Crystallography**, 25: (12), 827-832, (1995).
- [9] Hayvalı, Z., Gündüz, N., Kılıç, Z. ve Weber, E., “Synthesis and Characterization of New Bis(crown ether)s of Schiff Base Type Containing Recognition Sites For Sodium And Nickel Guest Cations,” **J. Prakt. Chem.**, 341: (6), 568-573, (1999).
- [10] Zeng, W., Mao, Z., Wei, X., Li, J., Hong, Z. and Qin, S., “Synthesis, Dioxygen Affinities And Biomimetic Catalytic Oxidation Performance of Crown Ether-tethered Schiff Base Transition-Metal Complexes” **Journal of Supramolecular Chemistry**, 2: (6), 501-507, (2002).
- [11] Yıldız, M., Hayvalı, Z. ve Kılıç, Z. “Synthesis and Characterization of Some Novel Bis(crown ether) Ligands of Schiff Base Type,” **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 14: (3), 869-876, (2001).
- [12] Hayvalı, Z., Hayvalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T. ve Weber, E., “New Benzo-15-crow-5 Ethers Featuring Salicylic Schiff Base Substitutions Synthesis, Complexes

- and Structural Study,” **J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 45: 285-294, (2003).
- [13] Hayvalı, M. ve Hayvalı, Z., “The Synthesis of Some New Mono and bis(Crown Ether)s and Their Sodium Complexes. Tautomerism in o-Hydroxybenzo-15-crown-5 Schiff Bases as Studied by UV-VIS Spectrophotometry,” **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, 34: (4), 713-732, (2004).
- [14] Hayvalı, Z., Hayvalı, M. and Dal, H., “Synthesis, and Spectroscopic Characterization of New Schiff Bases Containing the Benzo-15-Crown-5 Moiety”, **Molecules**, 9: 860-866, (2004).
- [15] Ismail, Z. K., El-Dissouky, A. and Shehata, A.Z., “Spectroscopic And Magnetic Studies on Some Copper (II) Complexes of Antipyrine Schiff Base Derivatives” **Polyhedron**, 16: (17), 2909-2916, (1997).
- [16] Higasio, Ya S. and Shoji, T., “Heterocyclic Compounds Such as Pyrroles, Pyridines, Pyrrolidins, Piperdines, Indoles, Imidazol And Pyrazins” **Applied Catalysis A: General**, 221: 1-2, (30), 197-207, (2001).
- [17] Kumar, K. N. and Ramesh, R., “Synthesis, Characterization, Redox Property and Biological Activity of Ru(II) Carbonyl Complexes Containing O,N-Donor Ligands And Heterocyclic Bases” **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 60: (12), 2913-2918, (2004).
- [18] Juhász, L., Dinya, Z., Antus, S. and Gunda, T. E., “A New Approach For The Synthesis of Naturally Occurring Dihydrobenzo[*b*]furan-type Neolignans of Potential Biological Activity” **Tetrahedron Letters**, 41: (14), 2491-2494, (2000).
- [19] Emregül, K. C. and Hayvalı, M. “Studies on The Effect of a Newly Synthesized Schiff Base Compound From Phenazone And Vanillin on The Corrosion of Steel in 2M HCl” **Corrosion Science**, baskıda, (2005).
- [20] El-Dissouky, A., Shehata, A. K. And El-Mahdey, G., “Synthesis And Characterization of Oxovanadium (IV) And Dichloro Vanadium (IV) Complexes of Biologically Active 4-Aminoantipyrine Derivatives” **Polyhedron**, 16: (7), 1247-1253, (1997).