

2-((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin NaBH₄ ile indirgenme reaksiyonunun FT-IR ile çözelti ortamında izlenmesi

Onur TURHAN^{1,*}, Hatice YAŞAR²

¹Balikesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çağış kampüsü, Balıkesir

²Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış kampüsü, Balıkesir

Geliş Tarihi (Received Date): 18.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 09.06.2020

Öz

İminler aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonu sonucu oluşur. İminlerin indirgenmesi ile de bazı süstitüe aminler elde edilir. Endüstrinin pek çok dalında ve organik sentezlerde kullanılan aminler ve iminler kimyada ilgi gören önemli bileşiklerdir. Bu çalışmada salisilaldehit ile 4-aminofenolün reaksiyonundan bir imin bileşiği olan 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol sentezlenmiştir. İmin bileşiğindeki C=N çift bağlarının çözelti ortamında indirgenmesi *reaksiyon başlangıcı background tanımlama* yöntemi kullanılarak FT-IR ile izlenmiştir. 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin NaBH₄ ile indirgenmesi oda sıcaklığında FT-IR sıvı hücresinde çözelti ortamında incelenmiştir. İminin NaBH₄ ile indirgenmesi sonucunda sekonder amin bileşiği 2-(((4-hidroksifenil)amino)metil)fenol elde edilmiştir. Saflaştırılan 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin ve indirgenme işlemi sonunda elde edilen 2-(((4-hidroksifenil)amino)metil)fenol bileşiğinin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar kelimeler: İmin, indirgenme, amin, background tanımlama, FT-IR, reaksiyon izleme.

* Onur TURHAN, oturhan@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-8812-1445>

Hatice YAŞAR, hatice_yasar-1989@hotmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2006-5381>

Monitoring of reduction reaction of 2- ((phenylimino)methyl)phenol compound with NaBH₄ in solution by FT-IR

Abstract:

Imines are formed by reaction of aldehydes and ketones with primary amines. Reduction of imines provides substituted amines. Amines and imines which are used in many branches of industry and organic synthesis are important compounds of interest in chemistry. In this study, the corresponding imine compound (2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol) was synthesized by the reaction of salicylaldehyde and 4-aminophenol. Reduction of C=N double bonds of imine compound in solution medium was monitored by FT-IR using the reaction start background identification method. Reduction of 2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol with NaBH₄ was investigated in solution in FT-IR liquid cell at room temperature. Reduction of the imine with NaBH₄ produced the secondary amine (2-(((4-hydroxyphenyl)amino)methyl)phenol). The structures of the purified 2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol (imine) and the resulting 2-(((4-hydroxyphenyl)amino)methyl)phenol (secondary amine) were elucidated by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR analysis.

Keywords: *Imine, reduction, amines, background defining, FT-IR, reaction monitoring.*

1.Giriş

Aminler, organik kimyada reaktif ya da ara ürün olarak kullanıldıklarından çeşitli endüstriyel işlemlerde öne çıkan önemli bileşiklerdir [1]. Aminler; deterjan, plastik, tekstil endüstrisinde katkı maddesi [2], polimerleşme reaksiyonlarında ham madde ve katalizör [3], organik kimyada çözücü olarak da yaygın olarak kullanılır. Ayrıca aminlerin boya [4] ve ilaç [5] endüstrisinde de kullanımları mevcuttur. Amonyak, primer veya sekonder aminlerle aldehit ve ketonların bir indirgen reaktif ortamındaki reaksiyonları sonucu elde edilen bazı amin türevleri biyolojik ve kimyasal işlemlerde kullanılmıştır [6]. Çok çeşitli amin sentez yöntemleri bulunmasının yanında imin bileşiklerinin indirgenmesi ile de farklı sübstitüe amin türevleri elde edilebilir [7].

Aminler, birçok alanda kullanımlarının yanı sıra biyolojik açıdan önemli [8] ve ilgi çeken bileşikler oldukları için çalışmada incelenen iminlerin amine indirgenmesi reaksiyonu da oldukça önemlidir. Bu nedenle bir imin bileşiği olan 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol'ün (hhpmp) NaBH₄ ile metanol çözücüsü içindeki indirgenmesi reaksiyonu FT-IR ile izlenmiştir.

Bu çalışmadaki sekonder amin, 2-(((4-hidroksifenil)amino)metil)fenol (hpamp) salisilaldehit ile 4-aminofenolün reaksiyonundan elde edilen imin bileşiğinin indirgenmesi ile elde edilmiştir. Sonrasında indirgenme reaksiyon ortamı FT-IR sıvı hücresinde background tanımlama metodu ile basamak basamak izlenmiştir.

Literatürde organik reaksiyon ortamlarının izlenmesi için birçok yöntem bulunmaktadır [9-11]. Çalışmada kullanılan yöntemde diğer FT-IR yöntemlerinden farklı olarak reaksiyon başlangıcı background (bg) tanımlanarak reaksiyon oluşurken ortamın izlemesidir. Daha önce tarafımızdan bazı iminleşme reaksiyonlarının ve bazı kompleks oluşumlarının çözelti ortamında izlenmesinde kullanılmıştır. Bu yöntemin bazı avantajları ve özellikleri aşağıda açıklanmıştır [12]. Ayrıca yöntemin başka uygulamaları olarak çözelti ortamında bazı ligandların kompleks oluşturma [13,14] ve hidrazon [15] oluşum reaksiyonlarının izlenmesi çalışmaları da bulunmaktadır.

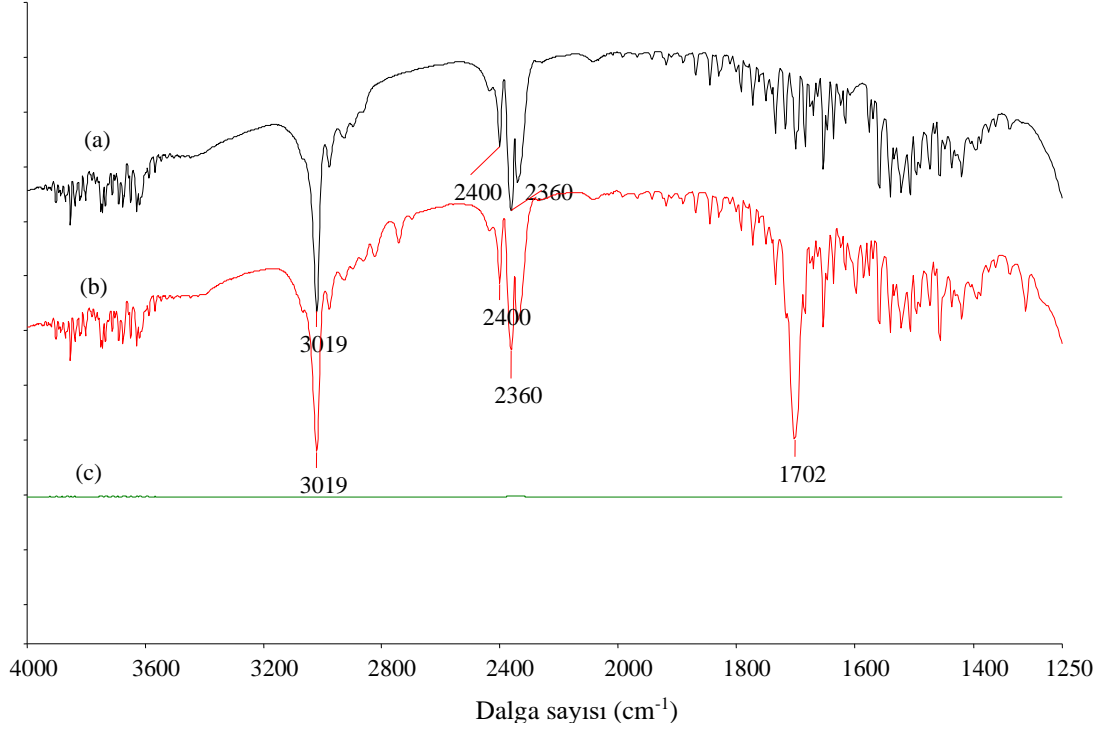
2. Materyal metot

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ticari olarak Merck, Fluka ve Riedel firmalarından satın alınarak ve ilave saflaştırılma yapılmadan kullanılmıştır. FT-IR ölçümleri Perkin-Elmer Marka Spektrum 65 model FT-IR cihazı Elmas ATR aparatı ve hücre kalınlığı (ışık yolu uzunluğu) 0,015 mm CaF₂ sıvı hücresinde alınmıştır. NMR ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki Agilent Technologies marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi cihazı ile yapılmıştır.

2.1 Background tanımlama yöntemi

Katı maddenin IR spektrumlarını ölçme işlemine kıyasla çözeltilerin IR spektrumlarının alınması biraz daha farklı ve dikkat gerektiren bir işlemdir. Çünkü ölçümü alınacak madde genellikle organik çözücülerde çözünürler ve kullanılan organik çözücüler de IR aktif maddeler oldukları için kendilerine ait IR titreşimlerine sahiptirler. Bu nedenle IR ölçümü yapılmadan önce çözücünün background modunda IR spektrumu alınıp kaydedilerek çözücünden gelebilecek titreşimlerin yok edilmesi sağlanmalıdır. Background tanımlama işleminden (kör okutma) sonra çözelti spektrumu alındığında sadece ölçümü yapılmak istenilen maddenin (çözünen) spektrumu elde edilmiş olur.

İnfrared ölçümlerinde saf çözücülerin background (bg) tanımlanması yapılabildiği gibi çözeltiler de background modunda okutulurken background olarak kaydedilebilmektedir. Şekil 1. (b) spektrumunda benzaldehitin kloroform çözeltisi bg modunda okutulmuştur. Spektrum incelendiğinde 3019 ve 2400 cm⁻¹ de çıkan titreşimler kloroforma ait titreşimler olup, 2360 cm⁻¹ de görülen titreşim ise havadaki CO₂ kaynaklıdır. 1702 cm⁻¹'deki titreşim bandı ise benzaldehit molekülüne aittir. (b) spektrumunun bg olarak kaydedilmesinden sonra yeni bir IR ölçümünün alınmasıyla (c) spektrumu elde edilmiştir. Çözelti içerisindeki tüm bileşenlerden (çözücü + çözünen) ve ışık yolundaki havadan kaynaklanan titreşimler cihaz tarafından yok sayıldığı için düz çizgi şeklinde bir spektrum elde edilmiştir. “İnfrared ölçümlerinde herhangi bir anda background tanımlamak o an ortamda bulunan tüm bileşenlerin titreşimlerini cihaz tarafından yok sayılmasını sağlamaktadır.” İfadesi bg tanımlama yönteminin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 1. (a) Kloroformun bg modunda, (b) Kloroformda çözülmüş benzadehitin bg modunda, (c) b spektrumunun bg olarak kaydedilmesinden sonra benzaldehit çözeltinin okutulması ile elde edilen IR spektrumları.

Organik çözücülerde belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerdir ve bu nedenle de IR ölçümlerinde çok şiddetli absorbands verdikleri IR bölgeleri bulunmaktadır. Eğer ölçümü yapılacak numune çözücüyle aynı dalgasayısı aralıklarındaki IR ışınlarını absorbe ediyorsa numunedeki bu aralıktaki titreşimleri ölçmek mümkün değildir. Background tanımlama işlemi yapılsa dahi çözücünün izin verdiği dalgasayısı aralığında (şiddetli absorbands yapmadığı aralıkta) çözeltinin IR spektrumu analizi yapılabilmektedir. Çözelti ortamında IR analizi yapılabilmesi için çözücünün izin verdiği dalgasayısı aralığı önceden belirlenmelidir ki bu çalışmada kullanılan metil alkol için en iyi çalışma aralığı 1500-2000 cm^{-1} olarak belirlenmiştir.

2.2 Reaksiyon başlangıcını background tanımlama yöntemi

Organik reaksiyonların FT-IR ile sıvı hücresinde eş zamanlı izlenebilmesi için background tanımlama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin temelinde reaksiyon başlangıcındaki ortamdaki bütün bileşenlerden kaynaklanan titreşimler FT-IR cihazı tarafından yok sayılması vardır. Zamanla alınan reaksiyon ortamı FT-IR ölçümleri sadece ortamdaki değişimlerden kaynaklanır ve sonuç olarak elde edilen spektrum ürünlerin titreşimlerinden ve ortamda azalan giriş maddelerinden kaynaklanır.

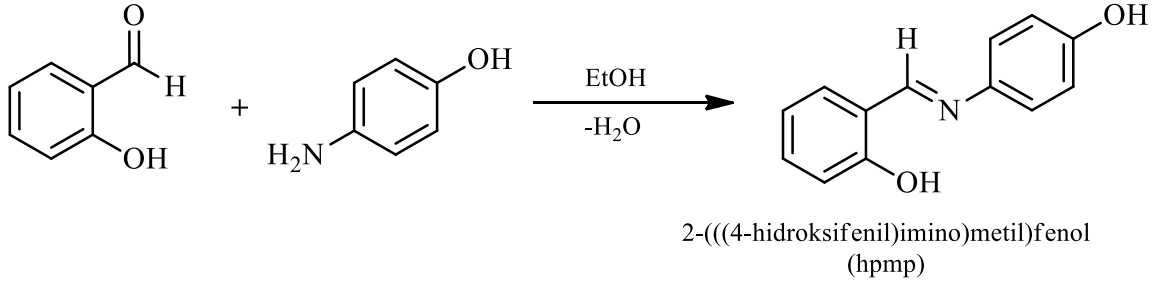
Bu yöntemde reaksiyonun başlangıç anı (giriş maddeleri ve çözücü) background tanımlandığı için reaksiyon başlangıcında ortamdaki bütün titreşimler cihaz tarafından sıfır kabul edildiği için reaksiyon ortamının zamanla alınan IR spektrumlarında giriş maddeleri % transmittansın üzerinde çıkarken oluşan ürünün titreşimleri transmittans çizgisinin altında çıkmaktadır [16].

Bu çalışmada salisilaldehit ile 4-aminofenolün reaksiyonundan elde edilen imin bileşiğinin NaBH₄ ile MeOH içindeki indirgenme reaksiyonu reaksiyon başlangıcı background tanımlama metodu kullanılarak FT-IR ile incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak salisilaldehit ve 4-aminofenolün reaksiyonunda imin ürünü sentezlenmiş sonra elde edilen imin bileşiği NaBH₄ ile indirgenerek amine dönüştürülmüştür. Bu indirgenme reaksiyonu da çözelti ortamında FT-IR ile izlenmiştir.

2.3 Deneysel çalışmalar

2.3.1 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol (hpmp) bileşiğinin sentezi

Bir reaksiyon balonunda 10 mmol (1,043 ml) salisilaldehit, 20 mL etil alkolde çözülmüştür. Bu çözeltiye içinde 10 mmol (0,912 ml) 4-aminofenol çözülmüş 20 mL 4-aminofenol çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımına katalizör olarak 1-2 damla glasiyal asetik asit ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 70°C de geri soğutucu altında 24 saat karıştırılmıştır. Ham ürün sarı renkli reaksiyon karışımından çözücünün evapore edilmesi ile elde edilmiş ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Sentezlenen (imin) hpmp bileşiğinin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri ile aydınlatılmıştır.

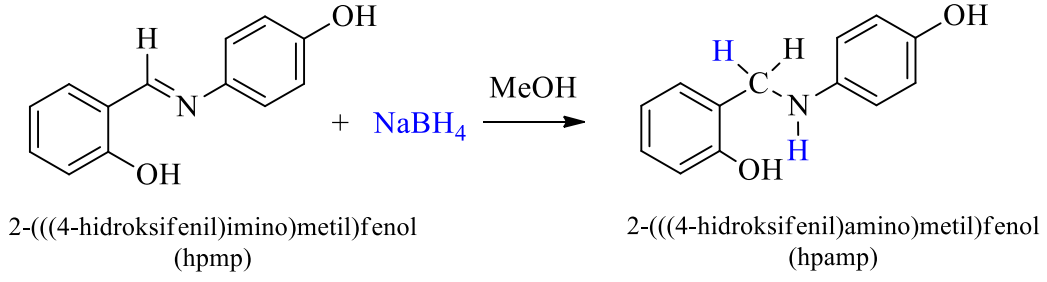


Şekil 2. Salisilaldehit ve 4-aminofenolün iminleşme reaksiyonu.

2.3.2 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin amine indirgemesi

İmin bileşiğinin indirgenme reaksiyonu (Şekil 3) çözelti ortamında sıvı hücresinde FT-IR ile izlenmiştir. Sentezlenen hpmp bileşiğinden 0,01 mol (2,132 g) alınarak 50 mL'lik bir balon jode metanol içinde çözeltisi hazırlanmıştır.

Reaksiyon başlangıcını bg tanımlama metodu kullanılarak indirgenme reaksiyonu çözelti ortamında izlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak kullanılan çözücü (MeOH) background tanımlanarak çalışılabilecek dalgasayısı aralığı (2000-1500 cm⁻¹) belirlenmiştir. Metanolde hazırlanan hpmp çözeltisi sıvı hücresine alınıp hpmp bileşiğinin IR spektrumu metanol background'na karşı ölçülmüş ve daha sonra karşılaştırma yapabilmek için kaydedilmiştir. Böylece sadece hpmp bileşiğine ait titreşimler elde edilmiştir. Aynı hpmp çözelti (reaksiyon başlangıç çözeltisi) bg modunda okutularak kaydedilmiştir. Bu sayede hpmp bileşiğinden kaynaklanan tüm titreşimler reaksiyon başlamadan cihaz tarafından sıfırlanmıştır. Sonra hpmp çözeltisi bir balonda oda sıcaklığında karıştırılmaya başlanmıştır. İndirgeme reaksiyonun gerçekleşmesi için NaBH₄ ortama belirli miktarlarda katı olarak ilave edilmiştir. Reaksiyon başlangıcının bg tanımlanması sayesinde indirgenme reaksiyonu esnasında reaksiyon ortamındaki değişimler daha rahat incelenebilmiştir.



Şekil 3. 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin NaBH₄ ile amine indirgenme reaksiyonu

İndirgeme reaksiyonunu basamak basamak izleyebilmek için karıştırma işlemi devam eden hpmp çözelti içerisinde her defasında 0,0005 mol (0,0189 g) NaBH₄ ilave edilmiştir ve gaz çıkışı işlemi bittikten sonra çözeltiden bir şırınga yardımıyla bir miktar reaksiyon karışımı FT-IR sıvı hücresine aktararak ortamın IR spektrumu alınmıştır. Çözelti içerisinde tekrar tekrar NaBH₄ ilave edilmesine IR spektrumlarındaki pik şiddetlerinde değişim olmayana kadar devam edilmiştir. Sekizinci NaBH₄ ilavesi ile pik şiddetlerindeki değişim son bulmuştur.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımından çözücü evapore edilerek uzaklaştırılmıştır ve elde edilen katı hpamp ham ürünü MeOH ve EtOH (1/2) çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Saflaştırılan hpamp bileşiğinin MeOH içerisinde çözeltisi hazırlanarak 2000-1500 cm⁻¹ aralığında IR spektrumu alınarak reaksiyon süresince ortamın alınan IR spektrumları ile karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir. Hpamp bileşiğinin 4000-600 cm⁻¹ aralığındaki IR spektrumu ATR aparatı yardımıyla alınarak yapı analizi yapabilmek amacıyla kaydedilmiştir.

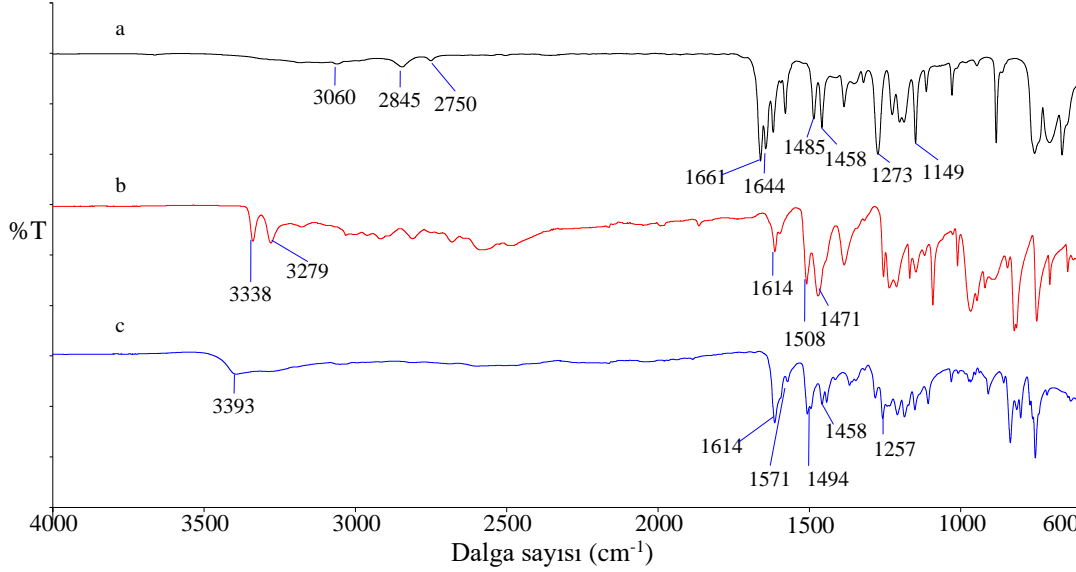
3. Bulgular

3.1 Hpmp bileşiğinin yapısal analizi

Şekil 4 (a) salisilaldehitin FT-IR spektrumu incelendiğinde 2845-2750 cm⁻¹' de görülen bant aldehit hidrojeninin simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerinden, 1661 cm⁻¹' de gelen bant ise aldehitin C=O grubuna ait gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4 (b) 4-aminofenolün IR spektrumunda 3431 ve 3352 cm⁻¹' de görülen ikili bant primer amin (-NH₂) grubunun simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerinden, 1618 cm⁻¹' deki bant ise -NH₂ grubunun eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4 (c)' de ise elde edilen imin bileşiği hpmp'nin spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda salisilaldehitten kaynaklanabilecek karbonil titreşimi ve 4-aminofenolün -NH₂ grubuna ait titreşimlerin kaybolduğu ve oluşan imin yapısının C=N çift bağına ait 1614 cm⁻¹' deki titreşimin ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.(a) Salisilaldehitin, (b) 4-aminofenolün ve (c) hpmp bileşiğinin 4000-600 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları.

Hpmp bileşiğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

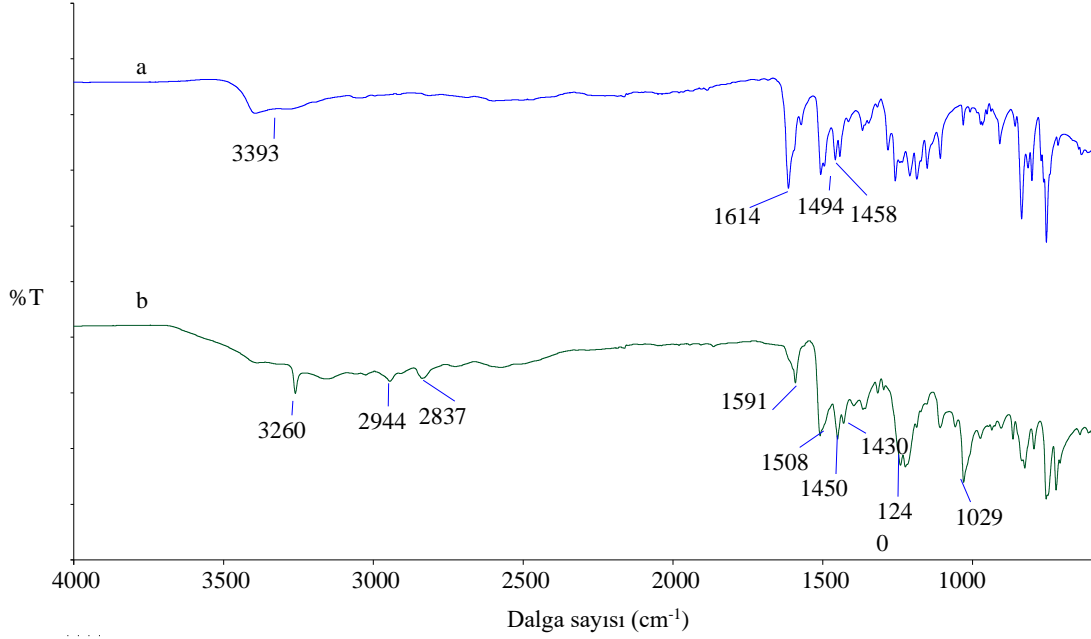
^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 5.80 (b, 1H, OH) 6.90 (d, 2H), 6.92 (t, 1H), 7.02 (d, 1H), 7.22 (d, 2H), 7.36 (m, 2H), 8.60 (s, 1H, HC=N)), 13.10 (b, 1H, OH). ^1H NMR sonuçları yorumlandığında imin grubundaki hidrojenin 8.60 ppm'de tekli sinyal vermesi, bileşikteki aromatik hidrojenlere ait toplam 8 hidrojen sinyalinin bulunması ve aromatik halklara bağlı -OH grupları için 2 farklı hidrojen sinyalinin de 13.10 ve 5.80 ppm'de çıkması bileşiğin yapısını desteklemektedir.

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 116.1, 117.1, 119.1, 119.3, 122.4, 132.0, 132.8, 141.2, 155.0, 160.9 (Aromatik yapıdaki karbon atomları), 160.4 (C=N). ^{13}C NMR sonuçları incelendiğinde 160.4 ppm'de imin karbonunun ve aromatik bölgede de 10 farklı C atomu sinyalinin bulunması molekülün yapısını desteklemektedir.

Hpamp Bileşiğinin Yapı Analizi

Şekil 5 (a)'daki IR spektrumu incelendiğinde hpmp bileşiğindeki C=N çift bağına ait titreşim 614 cm^{-1} 'de görülmektedir, bu C=N çift bağının indirgenmesi ile elde edilen pamp bileşiğinin N-H titreşimi (b) spektrumunda 1591 cm^{-1} 'de görülmektedir.

Aynı zamanda bir sekonder amin olan ürünün Şekil 5 (b)'de görülen 3260 cm^{-1} 'de tekli -NH-(sekonder amin) gerilme titreşimi mevcuttur. Bu IR verileri indirgenme işleminin gerçekleştiğini imin bileşiği hpmp'nin amin bileşiği hpamp'ye dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 5. (a) Hpmp (imin) bileşiğinin ve (b) Hpamp bileşiğinin (indirgenmiş ürün) 4000-600 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları.

Hpamp bileşiğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 2,08 (b, 1H, NH), 4,38 (s, 2H), 5,60 (b, 2H, OH), 6,76 (m, 4H), 6,87 (m, 2H), 7,12 (d, 1H), 7,21 (t, 1H). ^1H NMR sonuçları incelendiğinde -NH-grubuna komşu $-\text{CH}_2-$ 'deki hidrojenler 4,38 ppm'de tekli sinyal ve -NH- grubundaki hidrojenin 2,08 ppm'de sinyal vermiştir. Ayrıca bileşikteki aromatik yapıdaki toplam 9 hidrojenin aromatik bölgede sinyal vermesi ve fenolik -OH grubundaki hidrojenin de 5,60 ppm'de çıkmıştır.

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 50,2 ($-\text{CH}_2-$), 116,1, 116,6, 118,0, 119,9, 122,5, 128,5, 129,1, 140,5, 150,3, 157,0 (Aromatik yapıdaki karbon atomları). ^{13}C NMR sonuçları incelendiğinde 50,2 ppm'de amin grubuna komşu alifatik $-\text{CH}_2-$ karbonunun ve aromatik bölgede de 10 farklı C atomunun sinyal vermesi molekül yapısını netleştirmektedir.

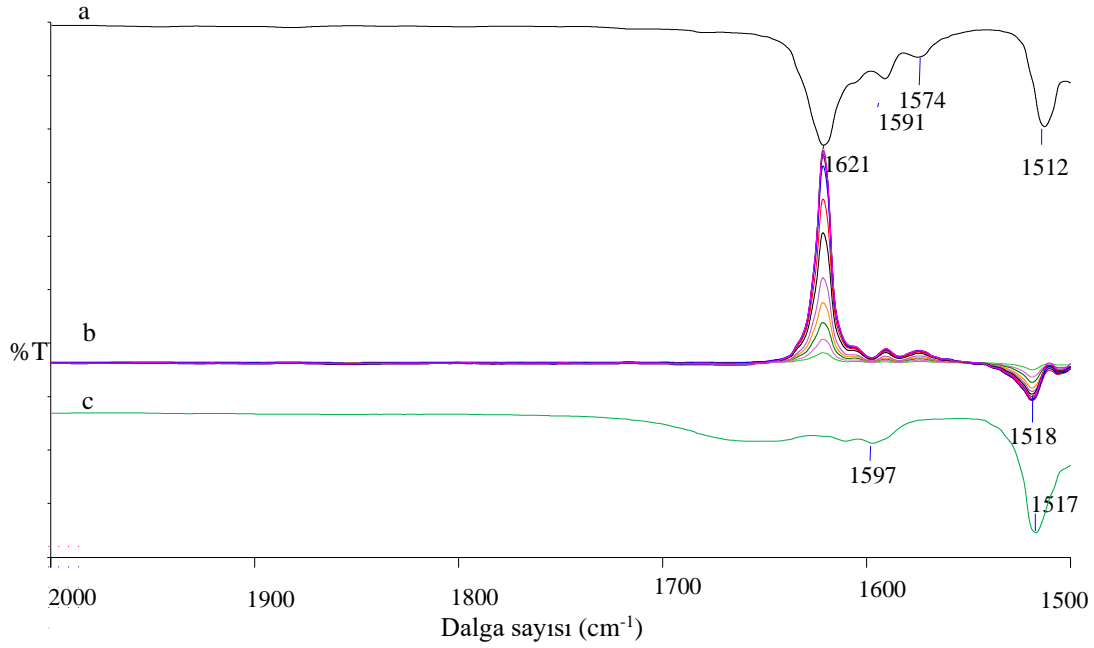
Hpamp bileşiği oluşum reaksiyonunun FT-IR ile eşzamanlı incelenmesi

Şekil 6 (a) spektrumu hpmp bileşiğine, (c) spektrumu indirgenmiş ürün (hpamp) bileşiğine ait metanol bg'lı IR spektrumlarıdır. (b) spektrumları da hpmp bileşiğinin MeOH içinde hazırlanan çözeltisinin background tanımlandıktan sonra her NaBH_4 ilavesiyle indirgenme reaksiyonun ortamının IR spektrumlarıdır.

Şekil 6' (b) spektrumları incelendiğinde reaksiyon başlangıcı background tanımlandığı için IR spektrumlarında transmittans çizgisinin altında ve üzerinde bantların olduğu görülmektedir. Transmittans çizgisinin üzerinde çıkan titreşimler giriş maddesine (hpmp) ait iken transmittans çizgisinin altında olan bantlar ise ürüne (hpamp) ait titreşimlerdir. (b) spektrumu incelendiğinde 1621 cm^{-1} ' de gözlenen $\text{C}=\text{N}$ çift bağının titreşimleri NaBH_4 ilavesi ile transmittans çizgisi üzerinde arttığı görülmektedir. Bu durum reaksiyon ortamda $\text{C}=\text{N}$ çift bağlarının azaldığına işaret eder. Transmittans

çizgisinin altında ürüne ait 1518 cm^{-1} ' de titreşim bandının zamanla artması, NaBH_4 ilavesi ile ürünün arttığını göstermektedir. Ürüne ait 1591 ve 1574 cm^{-1} deki titreşim bantlarının tam olarak transmittans çizgisi üzerinde artmamasının ve ürüne ait 1597 cm^{-1} deki titreşim bandının da transmittans çizgisinin altında belirgin bir şekilde artmamasının sebebi cihazın bu dalga sayısı aralığındaki titreşim bantlarının farkını almasından kaynaklanmaktadır.

Bu sonuçlardan, reaksiyon ortamında NaBH_4 ile etkileşime giren hpmp bileşiğindeki $\text{C}=\text{N}$ çift bağının indirgenerek pamp bileşiğindeki $\text{C}-\text{N}$ tekli bağına dönüştüğü anlaşılmaktadır.



Şekil 6.(a) Hpmp bileşiğinin, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış belirli miktar NaBH_4 ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Hpmp bileşiğinin $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.

4. Sonuç-tartışma

Kullanılan yöntemin temel prensibi ölçümü alınacak maddenin IR spektrumu alınmadan önce dışarıdan gelebilecek her türlü etkiyi yok etmek amacıyla kullanılan kör okutma yani background tanımlama işlemidir. Çalışmada bg tanımlama giriş maddeleri için yapılmış ve o anda ortamdaki bütün maddelerden kaynaklı titreşimler cihaz tarafından sıfırlanmış ve sadece reaksiyon ortamındaki madde değişimleri incelenmiştir.

Aldehitlerin veya ketonların primer aminlerle oluşturdukları imin bileşiklerinin amine indirgeme reaksiyonları literatürde mevcuttur. Fakat daha önce imin oluşum reaksiyonlarının, kompleks oluşum reaksiyonlarının [17] ve hidrazon oluşum reaksiyonlarının [18] izlenmesinde kullanılan reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi çalışmada sentezlenen imin yapısındaki hpmp bileşiğinin indirgenmesi reaksiyonunda ilk defa çalışmamızda kullanılmıştır. Bu reaksiyon izleme

yönteminin diğer klasik indirgeme reaksiyonları için kullanılan yöntemlere göre avantajları şöyle sıralanabilir:

- İndirgeme işlemi yapılmadan önce imin bileşiğinin çözücü ile hazırlanan çözeltisi background tanımlanarak çözücünden ve ortamda oluşabilecek her türlü bileşenin titreşim etkileri sıfırlanarak yok edilmiş olur.
- İmin bileşiğinden kaynaklanan titreşim bantları transmittans çizgisinin üzerinde çıkarken amin (indirgenme ürünü) bileşiğinden kaynaklanan titreşim bantları ise transmittans çizgisinin altında çıkmaktadır ki bu da reaksiyon sonunda hangi bileşenin miktarının arttığına hangi bileşenin miktarının azaldığına daha kolay anlaşılmasını sağlar.
- Reaksiyon esnasında oluşan ürünler saflaştırma işlemi yapılmadan reaksiyon karışımı ortamında gözlenebilmektedir.
- Reaksiyon sırasında oluşan giriş maddeleri ve ürünlere ait olmayan pikler de ara ürün oluşumu hakkında bilgi verebilir.
- IR spektrumundaki pik yükseklikleri örnekteki madde miktarı ile orantılı olduğu için pik yüksekliklerine bakılarak hem giriş maddelerinin hem de ürünlerin ortamdaki miktarları hakkında ayrı ayrı bilgi edinilmesi mümkün olabilmektedir [19].

Teşekkür

Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP-2014-201 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Buehler, C. A. and Pearson, D. E., **Survey of Organic Synthesis, 1**, New York, Wiley-Interscience, 413-512, (1970).
- [2] Liang, J., Ning, X., An, T., Sun, J., Zhang, Y., Wang, Y., Degradation of aromatic amines in textile-dyeing sludge by combining the ultrasound technique with potassium permanganate treatment, **Journal of Hazardous Materials**, 314, 1-10, (2016).
- [3] Tadashi, M., Hisato, N., Naohiko, F., Hisanobu, O., Silicic Acid Polymerization Catalyzed by Amines and Polyamines, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 71, 8, 2017-2022, (1998).
- [4] Pieleesz, A., Baranowska, I., Rybak, A., ve Wochowicz, A., Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 53, 42-47, (2002).
- [5] Zhou, S., Fleischer, S., Junge, K., Das, S., Addis, D., ve Beller, M., Enantioselective Synthesis of Amines: General, Efficient Iron-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49, 8121-8125, (2010).
- [6] Hutchins, R.O., Natale, N., Fieser and Fieser's Reagent For Organic Synthesis, **Wiley India Edition**, 9, 201, (1979).
- [7] Nugenta, T.C., ve El-Shazly, M., Chiral Amine Synthesis - Recent Developments and Trends for Enamide Reduction, Reductive Amination, and Imine Reduction, **Adv. Synth. Catal.**, 352, 753- 819, (2010).

- [8] Goskulwad, S.P., Nadimetla, D.N., Shaikh, D. B., La, D.D., Kobaisi, M. A., Bhosale, R. S., Bhosale, S.V., Bhosale, S.V., Supramolecular self-assembly of naphthalene diimide bolaamphiphile with biologically important amines: Cyclam, spermine and melamine. **Journal of Molecular Structure**, 1206, 127743, (2020).
- [9] Look, G.C., Holmes, C.P., Chinn J.P. ve Gallop, M.A., Methods for Combinatorial Organic Synthesis: The Use of Fast ¹³C NMR Analysis for Gel Phase Reaction Monitoring, **J. Org. Chem.**, 59, 7588-7590, (1994).
- [10] Le, T.T.N., Ly, N.H., Nguyna, T.D., Nguyna, T.H., Kimc, M.K., Zohc, K.D., Joo, S.W., In situ Raman spectroscopic monitoring of organic dyes and ferric ions in Fenton reactions on sharp-edged gold nanostar surfaces, **Colloids and Surfaces A**, 551 1-8, (2018).
- [11] Yan, M., Luo, T., Li, N., Korshin, G.V. , Monitoring the kinetics of reactions between natural organic matter and Al(III) ions using differential absorbance spectra, **Chemosphere**, 235, 220-226, (2019).
- [12] Turhan, O., Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligand Etkileşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).
- [13] Kırımlıkurt, G., Piridin Halkası İçeren İmin Türevlerinin Sentezi ve Çözelti Ortamında Kompleks Oluşumlarının FT-IR İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2015).
- [14] Atıcı, S., Bazı Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metalleri İle Kompleks Oluşumlarının Çözelti Ortamında FT-IR İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2013).
- [15] Tezbaşaran, E., Ninhidrinin Bazı Aromatik Aminlerle Olan Reaksiyonlarının FT-IR Sıvı Hücrelerinde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [16] Namli, H. and Turhan, O., Background defining during the imine formation reaction in FT-IR liquid cell, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 64, 93-100 (2006).
- [17] Turhan, O., Namli, H. and Kurtaran, R., In situ IR monitoring of complexation reaction between 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazoyl)pyridine and some metal ions, **Vibrational Spectroscopy**, 56, 2, 111-115, (2011).
- [18] Turhan, O. ve Tezbasaran, E., In situ observation of ninhydrin and phenylhydrazine reaction in solution by FT-IR, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 113, 297-301, (2013).
- [19] Namli, H. ve Turhan O., Simultaneous observation of reagent consumption and product formation with the kinetic of benzaldehyde and aniline reaction in FT-IR liquid cell, **Vibrational Spectroscopy**, 43, 274-283, (2007).