Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A- Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik
Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering

2016 - Cilt: 17 Sayı: 1
Sayfa: 79 - 95
DOI: 10.18038/btda.70064
Geliş: 27 Kasım 2015 Düzeltme: 10 Mart 2016 Kabul: 11 Nisan 2016

6,6′-{OKSİBİS[(*p*-FENİLEN)İMİNOMETİL]}BİS-(2-*tert*-BÜTİLFENOL) SCHIFF BAZININ MİKRODALGA IŞINLAMA YOLUYLA SENTEZİ, YAPI KARAKTERİZASYONU, TAUTOMERİK ve SOLVATOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Emel ERMİŞ

Department of Chemistry, Science Faculty, Anadolu University, 26470, Eskişehir, TURKEY

ÖZET

3-*tert*-Bütilsalisilaldehitin **(1)** 4,4'-diaminodifenil eter **(2)** ile kondenzasyon reaksiyonundan yararlanılarak 6,6′-{oksibis[(*p*-fenilen)iminometil]}bis-(2-*tert*-bütilfenol) **(3)** sentezi, mikrodalga-ışınlama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşik **(3)**'ün kimyasal yapısı element analizi, FTIR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve UV-görünür bölge spektroskopi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiğin farklı organik çözücülerde fenol-imin (O−H···N) ve keto-amin (O···H−N) tautomerik dengeleri ve solvatokromik özelliği UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, bileşiğin geometrisi, farklı çözücülerdeki fenol-imin/fenol-imin ve keto-amin/keto-amin tautomerlerinin enerjisi, molekül içi O−H···N ve O···H−N hidrojen bağ uzunlukları, UV-görünür bölge uyarılma enerjisi ve ossilatör kuvveti DFT (B3LYP)/6-311+G(d,p) hesaplama yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır ve hesaplamalar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bileşik **(3)**'ün seçilen organik çözücülerde fenol-imin/fenol-imin tautomer formunu tercih ettiği ve solvatokromik özellik sergilediği deneysel ve teorik olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 4,4'-Diaminodifenil eter, Mikrodalga-ışınlama yöntemi, Tautomerik denge, Solvatokromizm, DFT

MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of 6,6 '- {OXYBIS [(*p*-PHENYLENE)IMINOMETHYL]}BIS-(2-*tert*-BUTYL PHENOL), EXPERIMENTAL and THEORETICAL INVESTIGATION of ITS TAUTOMERIC AND SOLVATOCHROMIC PROPERTIES

ABSTRACT

The synthesis of 6,6'-{oxybis[(*p*-phenylene)iminomethyl]}bis-(2-*tert*-butylphenol) **(3)** was performed from the condensation reaction of 3-*tert*-butylsalicylaldehyde **(1)** with 4,4'-diaminodiphenyl ether **(2)** using the microwave-irradiation method. The structure of compound **(3)** was characterized by elemental analysis, FTIR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR and UV-visible spectroscopic techniques. The tautomeric equilibria (for phenol-imine O−H···N and keto-amine O···H−N tautomers) and the behavior of solvatochromic in different organic solvents were studied using UV-visible spectrophotometric method. Furthermore, the structure of compound, the energies of phenol-imine/ phenol-imine and keto-amine/keto-amine tautomers in different organic solvents, intramolecular O−H···N and O···H−N hydrogen bond length, UV-visible excitation energy and oscillator strength were calculated with the theoretical DFT method (B3LYP)/6-311+G(d,p) and calculations were compared with experimental results. It was determined theoretically and experimentally that the compound **(3)** exhibits the phenol-imine/phenol-imine tautomeric structure and solvatochromic feature in selected organic solvents.

Keywords: 4,4'-Diaminodiphenyl ether, Microwave-irradiation method, Tautomeric equilibrium, Solvatochromism, DFT

1. GİRİŞ

İmin (azometin) (−CH=N) fonksiyonel grubuna sahip olan Schiff bazları, antibiyotik, antitümör ve antialerjik etki gösteren önemli ilaçların sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmaları [1-3], biyolojik aktiviteleri [4-9], boya ve pigment endüstrisi [10-12] ve koordinasyon kimyasındaki [13]

* Corresponding Author: eermis@anadolu.edu.tr

uygulamaları açısından önemli bir organik bileşik grubudur. Diğer taraftan, orto-hidroksi Schiff bazları molekül içi proton transferi yoluyla, fenol-imin (O−H···N) ve keto-amin (O···H−N) tautomer yapıları sergiledikleri için elektronik absorpsiyon spektrumlarında farklılıklar gösterirler [12, 14-20]. Orto-hidroksi Schiff bazlarında gözlenen moleküliçi proton transferi, bu bileşiklerin fotokromizm, termokromizm, solvatokromizm ve NLO (non-lineer optik) gibi alanlarda uygulamalarına yol açmaktadır [7, 19, 21-32].

Bu bağlamda, daha iyi fotokromik, termokromik, solvatokromik ve NLO özellikler sergileyebilecek ve bu alanlardaki uygulamalara aday olabilecek Schiff bazlarının kısa sürede ve daha ekonomik yollarla sentezi ve elektronik özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmalara halen ihtiyaç duyulmaktadır. Schiff bazlarının geleneksel ısıtma yoluyla sentezi, aldehit ve ketonların aminlerle, genellikle bir asit katalizörlüğünde ve organik bir çözücü içerisinde kaynatılması şeklinde gerçekleştirilir. Bu yöntem ile sentez, nispeten yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler, uzun reaksiyon süreleri gerektirir ve düşük ürün verimleri ile sonuçlanır [33-39]. Geleneksel ısıtma yönteminde harici bir ısı kaynağı kullanılır ve reaksiyon kabı aşırı ısınırken, reaksiyon karışımının sıcaklığı daha düşüktür. Dolayısıyla, sisteme enerji transferi nispeten yavaş ve yetersizdir. Bu nedenle son zamanlarda, organik reaksiyonlarda geleneksel ısıtma yöntemine alternatif olarak, mikrodalga-ışınlama yönteminin kullanılması popüler hale gelmiştir [37-42]. Mikrodalga-ışınlama yöntemi daha etkin bir ısıtma sağladığından dolayı, reaksiyon kabı ısınmazken direkt reaksiyon karışımının içinde homojen bir ısınma meydana gelir. Bu nedenle mikrodalga-ışınlama ile sentez, geleneksel sentez yöntemine göre daha verimli bir yöntemdir. Ayrıca, çevre dostu, ekonomik ve hızlı bir yöntemdir [34, 42-46]. Schiff bazı türevlerinin mikrodalga ışınlama yöntemiyle sentezine yönelik çalışmalar literatürde yer almaktadır [39, 46-48].

Son yıllarda, kimyasal sistemlerdeki bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerin tahmininde, bilgisayar hesaplamalı teorik yöntemler sıkça kullanılmaktadır [49-50]. Orto-hidroksi Schiff bazlarının moleküler yapıları, geometrileri, fenol-imin ve keto-amin tautomer dengeleri ile bazı spektroskopik özelliklerinin DFT (Density Functional Theory) hesaplama yöntemiyle incelenmesi ve sonuçların deneysel verilerle karşılaştırılması üzerine pek çok çalışma bulunmaktadır [14, 51-58].

Bu çalışmada, Oleinik ve çalışma grubu tarafından 3-*tert*-bütilsalisilaldehitin **(1)** 4,4'-diaminodifenil eter **(2)** ile reaksiyonundan geleneksel ısıtma yöntemi kullanılarak sentezlenen [59] 6,6′-{oksibis[(*p*-fenilen)iminometil]}bis-(2-*tert*-bütilfenol) **(3)** Schiff bazının mikrodalga-ışınlama yöntemi kullanılarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin **(3)** yapısı element analizi, FTIR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca, bileşik **(3)**'ün farklı polaritelerdeki organik çözücülerde tautomerik dengeleri ve solvatokromik özellikleri UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak deneysel olarak incelenmiştir. Diğer taraftan, bileşiğin geometrisi, molekül içi H-bağı uzunlukları, UV-görünür bölge uyarılma enerjileri ve dalga boyu ile farklı çözücülerdeki fenol-imin/fenol-imin ve keto-amin/keto-amin tautomerlerinin enerjisi DFT hesaplama yöntemiyle teorik olarak hesaplanmış ve hesaplamalar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Madde ve Malzemeler

Sentezde kullanılan organik çözücü (Aldrich marka) ticari olarak satın alınmış ve yeniden saflaştırıldıktan sonra 4A moleküler elek bulunan şişelerde muhafaza edilmiştir. Diğer kimyasal maddeler ve çözücüler (Aldrich, Merck, Fluka marka) ticari olarak satın alınmıştır ve hiç bir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Balon ve soğutucular ile kullanılan diğer cam malzemeler borosilikattan yapılmış ısıya dayanıklı malzemelerdir.

2.2. Kullanılan Cihazlar

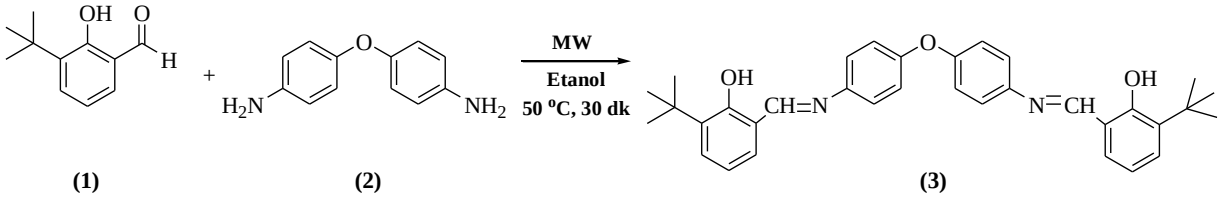
Bileşik **(3)**'ün erime noktası Sanyo Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

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

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

2.3. Sentez Yöntemi

Bu çalışmada, mikrodalga-ışınlama yöntemi (MW) kullanılarak **(Yöntem A)** 3-*tert*-bütilsalisilaldehitin **(1)** 4,4'-diaminodifenil eter **(2)** ile kondenzasyon reaksiyonundan 6,6′-{oksibis[(*p*-fenilen)iminometil]}bis-(2-*tert*-bütilfenol) **(3)** bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. 6,6′-{Oksibis[(*p*-fenilen)iminometil]}bis-(2-*tert*-bütilfenol) (**3**) bileşiğinin MW ışınlama yoluyla sentezi

2.3.1. 6,6′-{Oksibis[(*p*-fenilen)iminometil]}bis-(2-*tert*-bütilfenol) (3) sentezi

Yöntem A (MW): Basınca dayanıklı bir mikrodalga deney tüpünde 3-*tert*-bütilsalisilaldehit **(1)** (0,53 g, 3,0 mmol) ve 4,4'-diaminodifenil eter **(2)** (0,30 g, 1,5 mmol), ve 5 mL etanol karıştırılmıştır. Basınçlı tüp kapatıldıktan sonra tek oyuklu mikrodalga sentez cihazına yerleştirilmiştir. Uygun metot belirlendikten sonra, reaksiyon 30 dk. süre ile 12 Watt mikrodalga gücü altında 50 °C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile (1:3/etilasetat:hekzan karışımı) kontrol edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çöken açık sarı renkli katı ürün **(3)** süzüldükten sonra birkaç kez etanol ile yıkanıp, açık havada kurutulmuştur. Ürün **(3)** 0,725 g (verim %93) elde edilmiştir. E.n. 148-151 °C (Lit. 146-147 °C, [59]). FTIR (KBr, cm^{-1}) 3450-3050 (O-H yayvan), 3040 ve 3025 (Ar. C-H), 2956 ve 2845 (alifatik C-H), 1611 (C=N), 1575 ve 1496 (Ar. C=C), 1434, 1389, 1361, 1310, 1272, 1239 (Ar-O-C), 1186, 1143, 1086, 837, 745. ^{1}H NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 13,93 (s, 2H, O<u>H</u>); 8,67 (s, 2H, =C<u>H</u>); 7,44 (^{3}J=7,67 Hz, ^{4}J=1,46 Hz, dd, 2H, Ar-H); 7,35 (^{3}J=6,73 Hz, d, 4H, Ar-H); 7,29 (^{3}J=7,67 Hz, ^{4}J=1,46 Hz, dd, 2H, Ar-H); 7,12 (^{3}J=6,73 Hz, d, 4H, Ar-H); 6,92 (^{3}J=7,67 Hz, t, 2H, Ar-H); 1,52 (s, 18H, -C(C<u>H</u>$_3$)$_3$). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 162,57; 160,50; 156,07; 144,02; 137,72; 130,60; 130,32; 122,58; 119,68; 119,14; 118,40; 34,94; 29,40. $C_{34}H_{36}N_2O_3$, hesaplanan C, 78,43; H, 6,97; N, 5,38; O, 9,22; bulunan C, 77,92; H, 6,52; N, 5,418.

Yöntem B (Geleneksel): 4,4'-diaminodifenil eterin **(2)** (0,60 g, 3,0 mmol) etanoldeki çözeltisine, 3-*tert*-bütilsalisilaldehitin **(1)** (1,06 g, 6,00 mmol) etanoldeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edilmiştir. Aldehit ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 16 saat [59] kaynatılmıştır. Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisi ile (1:3/etil asetat:hekzan karışımı) belirlendikten sonra, ısıtma sonlandırılmıştır. Çöken açık sarı renkli katı ürün süzüldükten sonra birkaç kez etanol ile yıkanıp, açık havada kurutulmuştur. Ürün **(3)** 1,35 g, verim %87 (lit. %90 [59]) elde edilmiştir.

2.4. Tautomer Hesaplama Yöntemi

Çalışmanın bu bölümünde, UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak bileşik **(3)**'ün fenol-imin/keto-amin tautomer dengesi incelenmiştir [60]. Öncelikle bileşik **(3)**'ün iyi çözündüğü organik çözücülerde (dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamit (DMF), diklorometan (CH_2Cl_2), tetrahidrofuran (THF), etilasetat (EtOAc), kloroform ($CHCl_3$) ve benzen), $2x10^{-5}$ M derişimde çözeltileri hazırlanmıştır. İlk olarak hazırlanan bu çözeltilerin saf çözücü ortamında (nötr) UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir. Daha sonra, kuartz küvete alınan her bir çözelti (numune) ve saf çözücü (kör) üzerine yaklaşık 1 mL CF_3COOH (trifloroasetik asit) ilavesi yapılarak asidik ortamdaki UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir. Benzer şekilde, küvete alınan her bir çözelti (numune) ve saf çözücü (kör) üzerine yaklaşık 1 mL $(CH_3CH_2)_3N$ (trietilamin) ilave edilerek bazik ortamdaki UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir. Nötr, asidik ve bazik ortamda kaydedilen spektrumlardan λ_{max} değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri okunmuştur.

Keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonlar (n-π*) ve fenol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki şiddetli absorpsiyonlar (π-π*) okunarak keto-amin tautomer yüzdeleri **eşitlik (1)** kullanılarak hesaplanmıştır [60].

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

2.5. Teorik Hesaplama Yöntemi

Bileşik **(3)** için yapılan hesaplamalarda, CS ChemOffice Pro 12.0 for Microsoft Windows (CS ChemOffice Pro) ve Gaussian 09 (Gaussian 09, 2009) programları [61-62] ve 2 Adet 6 çekirdekli Intel Core i7 980X işlemci, 3.33GHz, L3 Cache 12 MB, LGA 1366 soket, X58 chipset iş istasyonu ve aşağıdaki hesaplama yöntemleri kullanılmıştır:

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

i. Optimizasyon hesapları;

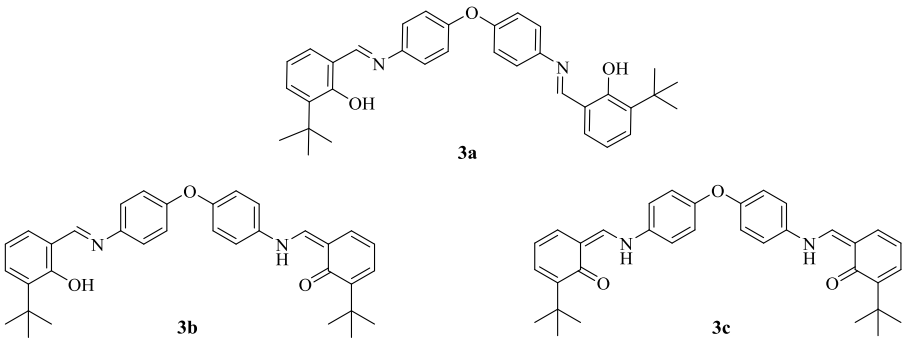
Metot: DFT (B3LYP) Temel set: 6-311++G(d,p) ile yapıldı (rb3lyp/6-311++g(d,p)).

ii. Frekans hesapları;

Gaz fazı için; Metot: DFT (B3LYP) Temel set: 6-311++G(d,p) ile hesaplamaları yapıldı (rb3lyp/6-311++g(d,p)).

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

Bileşik **(3)**'ün **3a**, **3b** ve **3c** optimize yapıları için (Şekil 2), gaz ve çözücü fazlarındaki (dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamit (DMF), diklorometan (CH_2Cl_2), tetrahidrofuran (THF), etilasetat (EtOAc), kloroform ($CHCl_3$) ve benzen) toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE: Sum of electronic and thermal Free Energies), UV-görünür bölgedeki uyarılma (excitation) enerjileri ve ossillator kuvvetleri (f), moleküliçi H-bağı uzunluğu, DFT yöntemiyle hesaplanmıştır.



Şekil 2. Bileşik **(3)**'ün **3a (fenol-imin/fenol-imin)**, **3b (keto-amin/fenol-imin)** ve **3c (keto-amin/keto-amin)** tautomer formlarının geometrileri

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Bileşik (3)'ün Sentezi

Çalışmamızda, 3-*tert*-bütilsalisilaldehitin **(1)** 4,4'-diaminodifenil eter **(2)** ile mikrodalga-ışınlama yöntemi (MW) kullanılarak ısıtılması yoluyla **(Yöntem A)** 6,6′-{oksibis[(*p*-fenilen)iminometil]}bis-(2-*tert*-bütilfenol) **(3)** bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Literatürde yer alan geleneksel yöntem [59] ile mikrodalga-ışınlama yöntemi, reaksiyon koşulları ve ürün verimleri açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Bileşik **(3)**' ün iki farklı yolla sentezi

Yöntem	Reaksiyon koşulu	Sıcaklık (ºC)	Süre	Verim (%)
A	Mikrodalga ışınlama	50	30 dk	93
B[a]	Geleneksel ısıtma	65 [b]	12 saat	90 [c] (87[d])

[a]Oleinik ve grubu tarafından çalışılan reaksiyon koşulları [59]
[b]Metanol için kaynama noktası
[c]Literatürdeki verim [59]
[d]Etanoldeki ürün verimi

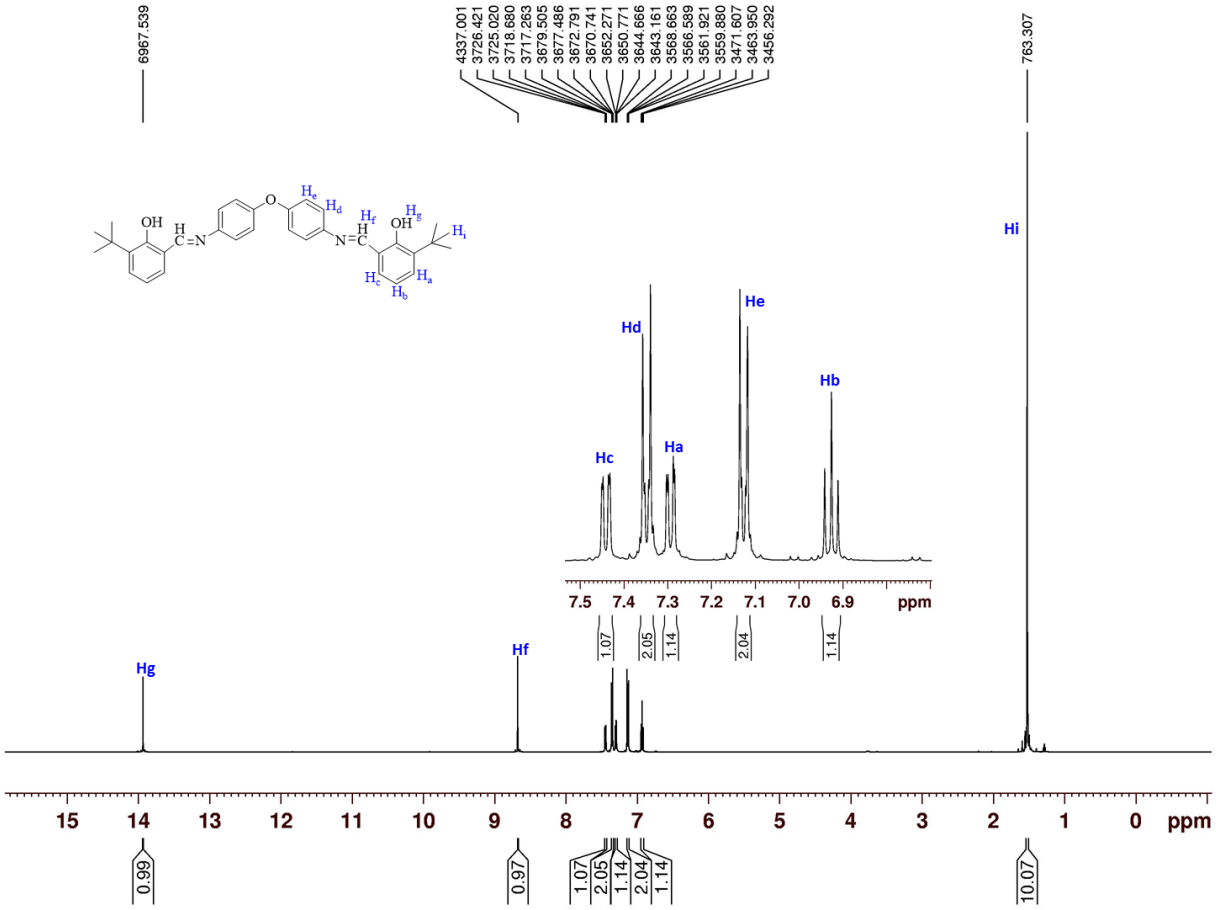
Tablo 1.'deki deneysel bulgulardan görüldüğü gibi, bileşik **(3)**'ün mikrodalga-ışınlama yöntemiyle sentezi, geleneksel ısıtma yöntemine göre daha düşük sıcaklıkta (50 °C) ve 30 dakika gibi kısa bir sürede tamamlanmıştır. Ayrıca mikrodalga ışınlama yöntemi ile sentez işlemi sonunda bileşik **(3)** daha iyi verimde (%93) elde edilmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi, bileşik **(3)**' ün sentezi için mikrodalga-ışınlama yöntemi oldukça avantajlı bir sentez tekniğidir. Schiff bazlarının bu yöntem ile sentezi, nispeten daha kısa reaksiyon sürelerinde ve daha yüksek ürün verimleriyle sonuçlandığı için bu bileşiklerin endüstriyel üretimlerine de uygundur [63].

3.2. Bileşik (3)'ün Karakterizasyonu

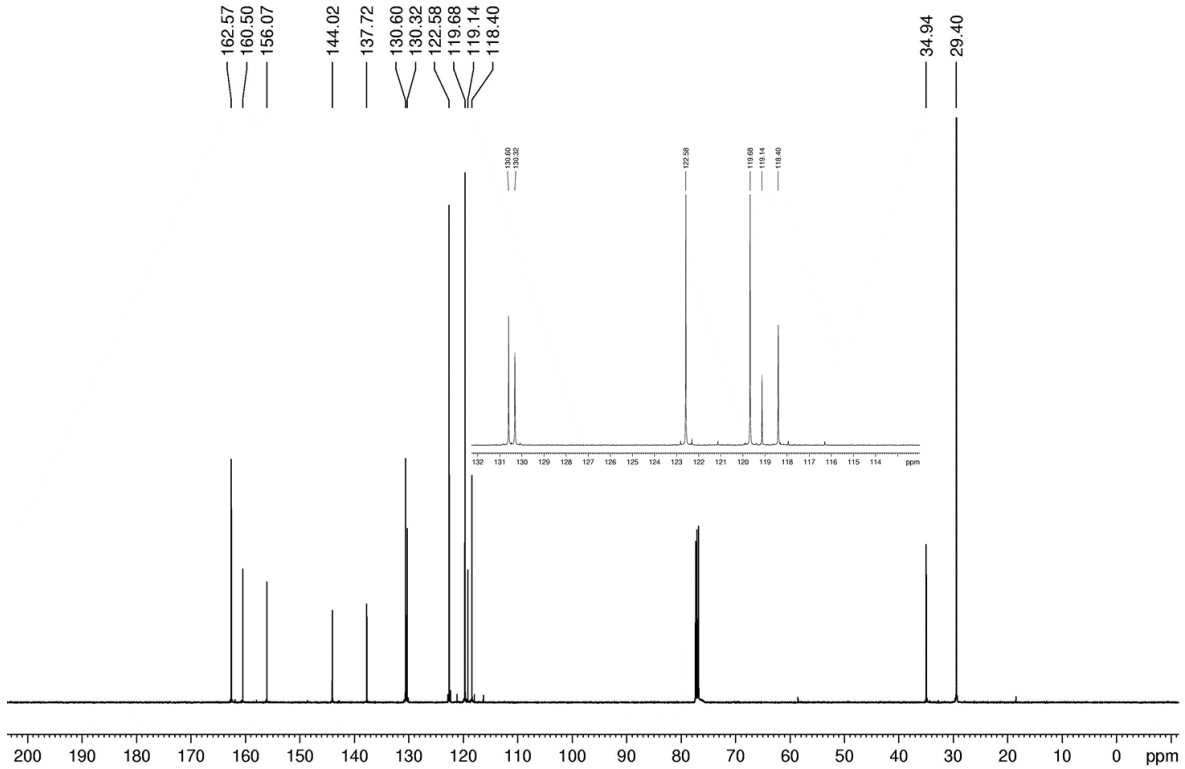
Bileşik **(3)**' ün FTIR spektrumunda 3450-3050 cm^{-1} arasında gözlenen yayvan pik bileşiğin fenolik hidroksil grubuna ait titreşim bandıdır. Bileşiğin KBr tablet ile alınan FTIR spektrumunda bu –O-H

pikinin gözlenmesi, bileşik için katı fazda fenol-imin/fenol-imin tautomer formunun olası olduğunu göstermektedir. Aromatik C-H titreşimlerine ait bantlar ise 3040 ve 3025cm^{-1} de ortaya çıkarken, alifatik C-H titreşimlerine ait zayıf titreşim bantları 2956-2845 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Bileşiğin -C=N bağına ait titreşim bandı spektrumda 1611 cm^{-1}' de şiddetli keskin bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır ve bu bandın varlığı 3-*tert*-bütilsalisilaldehit **(1)** ve 4,4'-diaminodifenil eter **(2)** arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonunda azometin (–CH=N−) yapısının meydana geldiğini kanıtlamaktadır. 1575 ve 1496 cm^{-1}' pikleri aromatik C=C titreşimlerini, 1239 cm^{-1}' deki gelen pik ise Ar-O-C eter titreşimlerine ait FTIR bantlarıdır. FTIR spektrumu bileşiğin **(3)** kimyasal yapısı ile uyumludur.

Bileşik **(3)**'ün ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3'de verilmiştir. ^{1}H-NMR spektrumunda, aromatik –O**H** protonlarına ait sinyal 13,93 ppm'de (s, 2H) şeklinde kaydedilmiştir. Bileşikteki azometin (–C**H**=N) protonu 8,67 ppm' de (s, 2H) ortaya çıkmıştır. $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda gözlenen –O**H** ve -C**H**=N proton sinyallerinden, bileşiğin bu çözücü ortamında fenol-imin/fenol-imin tautomer formunda olduğu anlaşılmaktadır. Aromatik halkalar üzerinde bulunan ve eşdeğer olmayan protonlara ait sinyaller (Ar-**H**) sırasıyla, 7,44 (^{3}J=7,67 Hz, ^{4}J=1,46 Hz, dd, 2H); 7,35 (^{3}J=6,73 Hz, d, 4H); 7,29 (^{3}J=7,67 Hz, ^{4}J=1,46 Hz, dd, 2H); 7,12 (^{3}J=6,73 Hz, d, 4H); 6,92 (^{3}J=7,67 Hz, t, 2H) şeklinde gözlenmiştir. Bileşikteki simetrik iki *tert*-bütil (-C(C**H**$_3$)$_3$) grubunun 18 özdeş protonuna ait sinyal 1,52 ppm'de (s, 18H) gözlenmiştir. Bileşik **(3)**'ün Şekil 4'deki ^{13}C-NMR spektrumunda, 162,57 ppm'de gözlenen sinyal azometin (-**C**H=N) karbonuna aittir. 34,94 ppm'de ortaya çıkan sinyal *tert*-bütil grubundaki tersiyer (-**C**(CH$_3$)$_3$) karbona, 29,40 ppm'deki pik ise *tert*-bütil grubundaki metil karbonuna (-C(**C**H$_3$)$_3$) aittir. ^{13}C-NMR spektrumundaki diğer sinyaller (160,50; 156,07; 144,02; 137,72; 130,60; 130,32; 122,58; 119,68; 119,14; 118,40) de bileşik **(3)**'ün kimyasal yapısı ile uyumludur (Şekil 3 ve 4).



Şekil 3. Bileşik **(3)**'ün ^{1}H-NMR spektrumu

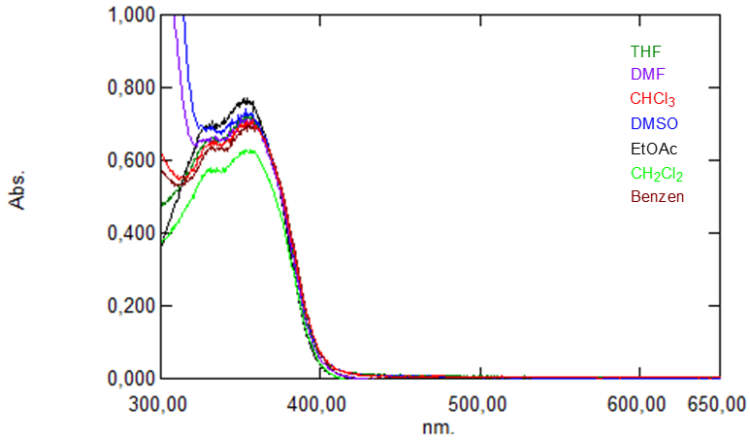


Şekil 4. Bileşik **(3)**'ün ^{13}C-NMR spektrumu

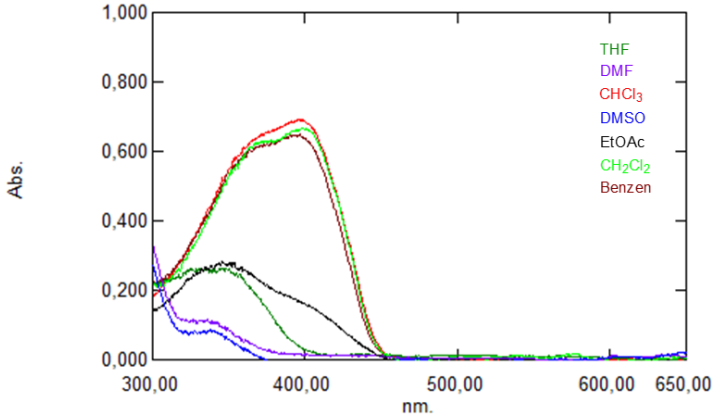
Bileşik **(3)**'ün FTIR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ile birlikte element analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir ve element analiz sonuçları hesaplanan teorik sonuçlar ile uyumludur ($C_{34}H_{36}N_2O_3$, hesaplanan C, 78,43; H, 6,97; N, 5,38; O, 9,22; bulunan C, 77,92; H, 6,52; N, 5,418).

3.3. Bileşik (3)'ün Tautomer Hesabı

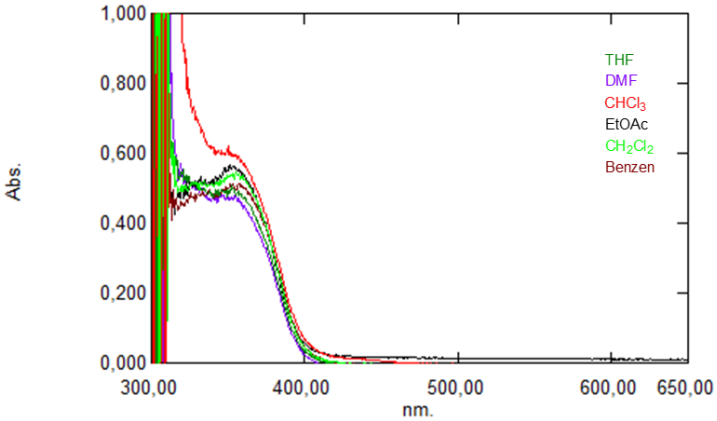
Bileşik **(3)**'ün fenol-imin ve keto-amin tautomer dengesi UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. UV-görünür bölge spektrumları, bileşiğin DMSO, DMF, CH_2Cl_2, THF, EtOAc, $CHCl_3$ ve benzen içerisindeki çözeltilerinin saf çözücü, asidik çözelti ve bazik çözelti ortamlarında, oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Bileşik **(3)** için kaydedilen UV-görünür bölge spektrumları sırasıyla Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7' de verilmiştir.



Şekil 5. Bileşik **(3)**'ün farklı çözücülerdeki UV-görünür bölge spektrumu (C=2x10^{-5} M)



Şekil 6. Bileşik **(3)**'ün çözücülerin asidik çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumu (C=2x10^{-5} M)



Şekil 7. Bileşik **(3)**'ün çözücülerin bazik çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumu (C=2x10^{-5} M)

Tablo 2'de bileşik **(3)**'ün saf çözücüde, asidik ve bazik çözeltide ölçülen λ_{max} ve absorbans değerleri verilmiştir.

Tablo 2. Bileşik **(3)**'ün saf çözücüde, asidik ve bazik çözeltideki λ_{max} ve absorbans değerleri

Bileşik	Çözücü	λ_{max}(nm) (Absorbans)		
		Saf çözücü	**Asidik ortam**	**Bazik ortam**
3	**DMSO**	354,50 (A=0,728)	340,00 (A=0,082)	Ölçülemedi
	DMF	350,50(A=0,715)	340,50 (A=0,104)	354,00 (A=0,479)
	CH_2Cl_2	353,00 (A=0,630) 331,00 (A=0,578) 275,00 (A=0,430)	398,50 (A=0,668) 370,50 (A=0,624) 289,00 (A=0,247)	355,00 (A=0,547)
	THF	356,50 (A=0,727) 331,00 (A=0,650)	346,50 (A=0,264) 328,50 (A=0,262) 293,00 (A=0,225)	355,00 (A=0,479)
	EtOAc	354,50 (A=0,771) 330,00 (A=0,695) 274,00 (A=0,311)	346,00 (A=0,282)	351,00 (A=0,565)
	$CHCl_3$	358,00 (A=0,711) 332,00 (A=0,650) 274,00 (A=0,939)	395,50 (A=0,691)	350,00 (A=0,619)
	Benzen	355,00 (A=0,698) 331,50 (A=0,638)	397,00 (A=0,648) 294,50 (A=0,222)	357,50 (A=0,512) 351,50 (A=0,512)

Bileşik **(3)**'ün UV-görünür bölge spektrumlarında, DMSO, DMF, CH_2Cl_2, THF, EtOAc, $CHCl_3$ ve benzen içerisindeki saf çözücü ortamında 330-358 nm, asidik çözeltilerinde 340-397 nm ve bazik çözeltilerinde ise 350-357,5 nm aralığında gözlenen bantlar C=N grubunun π-π* geçişlerine aittir [60,64]. Bileşik **(3)**'ün bu çözücülerin saf çözücü, asidik ve bazik çözeltilerinde kaydedilen UV-spektrumlarında 400 nm üzerinde bir bant gözlenmediği için seçilen çözücülerde fenol-imin/fenol-imin formunda olduğu tespit edilmiştir [60,64]. Bileşik **(3)** bu çözücülerde keto-amin/keto-amin formunu tercih etmediğinden keto-amin tautomer yüzdesi deneysel olarak hesaplanamamıştır.

Bileşik **(3)**'ün farklı polaritedeki organik çözücülerde kaydedilen UV-görünür bölge λ_{max}/Absorbans değerleri ve $\Delta\lambda_{max}$ sonuçları Tablo 3' de verilmiştir.

Tablo 3. Bileşik **(3)**'ün farklı polaritelerdeki saf çözücülerde kaydedilen λ_{max} (absorbans) değerleri ve $\Delta\lambda_{max}$ sonuçları

Çözücü	[a]ε	λ_{max} (nm)/Absorbans	$\Delta\lambda_{max}$(nm)[b]
DMSO	47,00	354,50 (A=0,728)	0,5
DMF	38,25	350,50 (A=0,715)	4,5
CH_2Cl_2	9,08	353,00 (A=0,630)	2,0
THF	7,52	356,50 (A=0,727)	-1,5
EtOAc	6,00	354,50 (A=0,771)	0,5
$CHCl_3$	4,81	358,00 (A=0,711)	-3,0
Benzen	2,28	355,00 (A=0,698)	0,0

[a]**ε:** https://www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html [65]

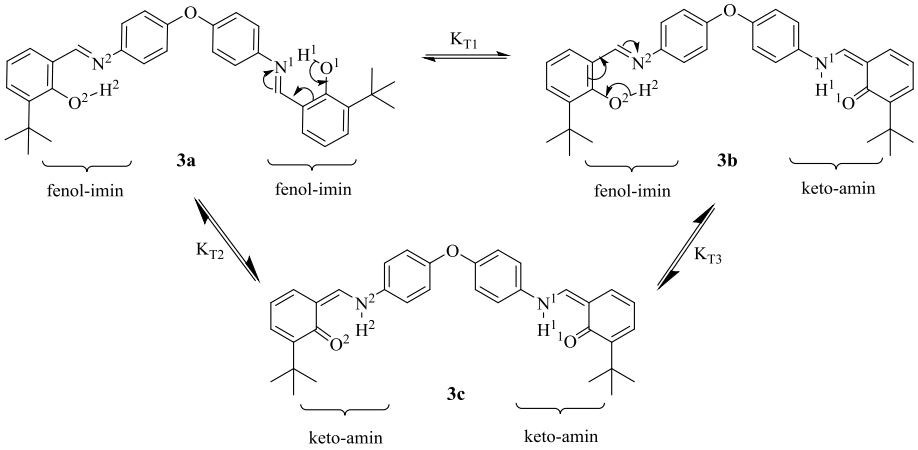
[b]$\Delta\lambda_{max.} = \lambda_{max.(benzen)} - \lambda_{max.(çözücüler)}$

Moleküllerin solvatokromik davranışları, çözücülerin neden olduğu elektronik ve spektroskopik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir değişimden ortaya çıkar. Çözücü polaritelerindeki değişim solvatokromik bileşiklerin yük-transfer mekanizmalarını etkiler ve renk değişimine yol açar. Çözücü polaritesi arttıkça molekülün UV-görünür bölge spektroskopisindeki maksimum absorpsiyonunda, kırmızıya yani daha yüksek dalga boyuna kayma pozitif solvatokromizm, maviye yani daha düşük dalga boyuna kayma ise negatif solvatokromizm olarak tanımlanır [25, 30-32, 66-67]. Bileşik **(3)'ün** farklı çözücülerdeki UV-görünür bölge spektrumundaki 350-358 nm arasında gözlenen maksimum absorpsiyon bandları, azometin (–CH=N−) kromoforundaki π-π* geçişlerine aittir. Tablo 3'de hesaplanan $\Delta\lambda_{max}$ değerlerine göre, bileşik **(3)** nispeten daha polar çözücüler olan DMF ve CH_2Cl_2 içerisinde pozitif solvatokromik etki (sırasıyla $\Delta\lambda_{max}$ 4,5 ve 2,0 nm), göreceli daha düşük polarite

gösteren THF ve $CHCl_3$'da ise negatif solvatokromik etki (sırasıyla $\Delta\lambda_{max}$ -1,5 ve -3,0 nm) sergilemiştir (Tablo 3, Şekil 5). Bu durum, bileşik **(3)**'ün solvatokromik özellik taşıdığını ve NLO malzemeler için aday kromofor molekül olabileceğini göstermiştir.

3.4. Bileşik (3)'ün Teorik Hesaplama Sonuçları

Bileşik **(3)**'ün olası fenol-imin ve keto-amin formlarının yapıları (**3a**, **3b** ve **3c**) Şekil 8' de verilmiştir.



Şekil 8. Bileşik **(3)**'ün olası tautomer formları için denge reaksiyonları

Bileşik **(3)**'ün Şekil 8' de verilen **3a**, **3b** ve **3c** yapılarının gaz ve çözücü fazlarındaki (DMSO, DMF, CH_2Cl_2, THF, etilasetat, $CHCl_3$ ve benzen) toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE) hesaplanmış ve hesaplama sonuçları Tablo 4' de verilmiştir. Ayrıca, fenol-imin/fenol-imin ⇌ keto-amin/keto-amin (K_{T2}), fenol-imin/fenol-imin ⇌ keto-amin/ fenol-imin (K_{T1}) ve keto-amin/ fenol-imin ⇌ keto-amin/keto-amin (K_{T3}) dengeleri için K_T değerleri de hesaplanmıştır.

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

Ortam	[a]SETFE (kcal/mol)			[b]ΔSETFE			K_T			[f]ε
	3a	3b	3c	3a	3b	3c	[c]K_{T2}	[d]K_{T1}	[e]K_{T3}	
Gaz fazı	-1036868,709	-1036865,151	-1036861,222	0	0	0	7,487	3,557	3,929	0
Benzen	-1036871,056	-1036868,499	-1036867,696	2,347	3,348	6,474	3,360	2,556	0,803	2,28
$CHCl_3$	-1036873,235	-1036871,097	-1036868,805	4,526	5,946	7,583	4,430	2,138	2,292	4,81
EtOAc	-1036874,346	-1036872,413	-1036870,294	5,637	7,262	9,072	4,052	1,933	2,119	6,00
THF	-1036874,059	-1036872,075	-1036869,916	5,350	6,924	8,694	4,143	1,985	2,159	7,52
CH_2Cl_2	-1036874,314	-1036872,375	-1036870,252	5,605	7,224	9,030	4,062	1,939	2,123	9,08
DMF	-1036873,697	-1036871,645	-1036869,431	4,988	6,494	8,209	4,266	2,051	2,214	38,25
DMSO	-1036875,452	-1036873,684	-1036871,652	6,743	8,533	10,430	3,800	1,768	2,032	47,00

[a]SETFE: Toplam elektronik ve termal serbest enerji
[b]ΔSETFE: SETFE(çözücü fazı)-SETFE(gaz fazı)

[c]K_{T2}= $SETFE_{(3c)}$ -$SETFE_{(3a)}$ (fenol-imin/fenol-imin $\rightleftharpoons$ keto-amin/keto-amin) **(2)**
[d]K_{T1}= $SETFE_{(3b)}$ -$SETFE_{(3a)}$ (fenol-imin/fenol-imin $\rightleftharpoons$ keto-amin/ fenol-imin) **(3)**
[e]K_{T3}= $SETFE_{(3c)}$ -$SETFE_{(3b)}$ (keto-amin/ fenol-imin $\rightleftharpoons$ keto-amin/keto-amin) **(4)**
[f]ε: https://www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html [65]

3a, **3b** ve **3c** için gaz fazı ve çözücü ortamlarında belirlenen toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE) karşılaştırıldığında hepsinde, **3a**'nın enerjisinin (-1036868,709 kcal/mol) **3b** (-1036865,151 kcal/mol) ve **3c'** ye (-1036861,222 kcal/mol) göre daha küçük olduğu, dolayısıyla daha kararlı olduğu görülmektedir. **3a**, **3b** ve **3c** için gaz fazı ve farklı çözücü ortamlarında hesaplanan K_{T2}, K_{T1} ve K_{T3} değerleri, **eşitlik (2)**, **(3)** ve **(4)** ile yazılan denge reaksiyonlarının endotermik olduğunu göstermiştir. Gaz fazında **eşitlik (2)**'deki (fenol-imin/fenol-imin $\rightleftharpoons$ keto-amin/keto-amin) denge için hesaplanan K_{T2} değeri (7,487), K_{T1} (3,557) ve K_{T3} (3,929)'den büyüktür. Aynı durum, çözücü ortamlarında hesaplanan K_{T2}, K_{T1} ve K_{T3} değerleri arasında da (K_{T2}> K_{T1} ve K_{T3}) görülmüştür. Bu sonuçlar, **3a**'nın **3c**'ye dönüşümünü gösteren (fenol-imin/fenol-imin $\rightleftharpoons$ keto-amin/keto-amin) dengenin keto-amin/keto-amin lehine tercih edilmediğini göstermiştir. Dolayısıyla hesaplama sonuçlarına göre, bileşik **(3)**'ün hem gaz fazında hem de çözücü ortamlarında fenol-imin/fenol-imin tautomer formunu tercih ettiği, keto-amin/keto-amin formuna dönüşümü yeğlemediği görülmüştür. Bu hesaplama sonuçları deneysel sonuçlar ile uyumludur (Tablo 2 ve 4).

Tablo 5. 3a, **3b** ve **3c** tautomerlerinin olası H-bağı uzunlukları için gaz fazı hesaplama sonuçları

Reaksiyon	**H-Bağı (Å)**	
3a	**H^1-N^1**	**H^2-N^2**
	1,692	1,693
3b	**H^1-O^1**	**H^2-N^2**
	1,673	1,694
3c	**H^1-O^1**	**H^2-O^2**
	1,670	1,667

3a, **3b** ve **3c** tautomerleri için gaz fazında ve çözücü ortamlarında O−H···N grupları arasındaki olası H-bağı uzunlukları da hesaplanmıştır (Tablo 5). Hesaplama sonuçları **3a**, **3b** ve **3c** geometrilerinde belirgin ve kuvvetli molekül içi (O−H···N grupları arasında) H-bağının bulunduğunu göstermiştir. Bu durum, hesaplamalar için optimize ettiğimiz **3a**, **3b** ve **3c** geometrilerinin olası tautomer formları olduğunu desteklemektedir (Tablo 5 ve Şekil 8).

Diğer taraftan, bileşik **(3)**'ün seçilen organik çözücülerde UV-görünür bölge λ_{max} değerleri ve ossillatör kuvvetleri (f) DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 6) ve hesaplar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 6'dan görüldüğü gibi bileşik **(3)**'ün DMSO, DMF, CH_2Cl_2, THF, EtOAc, $CHCl_3$ ve benzendeki çözeltileri için deneysel ve teorik olarak kaydedilen UV-görünür bölge spektrumlarında 400 nm üzerinde bir bant gözlenmediğinden, söz konusu çözücülerde fenol-imin/fenol-imin formunu tercih ettiği görülmüştür. Bu bağlamda, bileşik **(3)**'ün deneysel ve teorik λ_{max} sonuçları arasında bir korelasyon gözlenmiştir (Tablo 6). Diğer taraftan, FTIR analizinde ortaya çıkan –O-H pikinin varlığından katı fazda bileşik için fenol-imin/fenol-imin tautomer formunun olası olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, katı fazda bileşik için keto-amin/keto-amin tautomer formu söz konusu olsaydı, FTIR spektrumunda C=O ve N-H titreşim bandlarına ait piklerin gözlenmesi beklenirdi. $CDCl_3$ içerisinde kaydedilen ^{1}H NMR spektrumunda gözlenen –O**H** ve –C**H**=N proton sinyalleri de bileşiğin, bu çözücü ortamında fenol-imin/fenol-imin tautomer formunda olduğunu göstermektedir (Şekil 3). Dolayısıyla, FTIR, ^{1}H NMR ve

UV-görünür bölge deneysel sonuçları bileşiğin **(3)** fenol-imin/fenol-imin tautomerik formunda bulunduğunu göstermekte ve teorik hesaplamalar da bu sonucu desteklemektedir.

Tablo 6. 3a için deneysel ve hesaplanmış UV-görünür bölge λ_{max} değerleri ve hesaplanmış ossillatör kuvveti (f) sonuçları

Bileşik	**Çözücü**	**Deneysel λ_{max} (nm) A (absorbans)**	**Hesaplama sonucu**	
			λ_{max} (nm)	**Ossillatör kuvveti (f)**
3a	**Gaz**	-	370,370	1,090
	DMSO	354,50 (A=0,728)	372,460	1,244
	DMF	350,50(A=0,715)	372,460	1,240
	CH_2Cl_2	353,00 (A=0,630) 331,00 (A=0,578) 275,00 (A=0,430)	372,890	1,246
	THF	356,50 (A=0,727) 331,00 (A=0,650)	372,820	1,242
	EtOAc	354,50 (A=0,771) 330,00 (A=0,695) 274,00 (A=0,311)	367,580	1,103
	$CHCl_3$	358,00 (A=0,711) 332,00 (A=0,650) 274,00 (A=0,939)	373,450	1,250
	Benzen	355,00 (A=0,698) 331,50 (A=0,638)	374,690	1,261

4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, 6,6′-{oksibis[(*p*-fenilen)iminometil]}bis-(2-*tert*-bütilfenol) **(3)** bileşiğinin sentezi, mikrodalga-ışınlama yöntemi (MW) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve literatürde belirtilenden daha kısa sürede ve daha iyi verimde elde edilmiştir. Bileşiğin yapısı FTIR, ^{1}H-^{13}C NMR, UV-görünür bölge spektroskopisi ve element analizi ile karakterize edilmiştir.

Bileşik **(3)**'ün farklı organik çözücülerdeki tautomer dengesi için kaydedilen UV-görünür bölge spektrumlarından, seçilen çözücülerin saf çözücü, asidik ve bazik çözelti ortamlarında bileşiğin fenol-imin/fenol-imin tautomer formunda olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan, FTIR ve ^{1}H NMR analizleri ve teorik (DFT) hesaplama sonuçları da bileşiğin fenol-imin/fenol-imin **(3a)** formunu tercih ettiğini göstermiştir. Dolayısıyla, bileşik **(3)**'ün tautomer dengesi için elde edilen deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasında bir korelasyon görülmüştür.

Ayrıca, bileşik **(3)'**ün nispeten daha polar çözücüler olan DMF ve CH_2Cl_2 içerisinde pozitif solvatokromik etki, göreceli daha düşük polaritedeki THF ve $CHCl_3$'da ise negatif solvatokromik etki gösterdiği belirlendiğinden, bileşiğin NLO malzemeler için aday bir solvatokromik molekül olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 1102F026 numaralı ve "Başlangıç maddeleri olarak Schiff bazlarının kullanıldığı yeni formazan türevlerinin sentezi, yapı tayinleri ve tautomerik özelliklerinin incelenmesi" başlıklı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenen projenin bir parçasıdır.

Teorik hesaplamalar Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenen 1102F027 numaralı proje kapsamında alınan iş istasyonu ve Gaussian 09 programı kullanılarak yapılmıştır.

NMR analizleri için AÜBİBAM Müdürlüğü'ne ve UV-görünür bölge analizleri için öğrencilerimiz Ecem Çelik ve Ozan Şükrü Ateş'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

[1] Layer RW. The chemistry of imines. Chemical Reviews 1963; 63: 489–510.

[2] Ingold CK. Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd ed. Cornell Univ, Ithaca,1969.

[3] Barton D, Ollis WD. Comprehensive Organic Chemistry. vol 2. Pergamon, Oxford, 1979.

[4] Lozier RA, Bogomolni W, Stoekenius J. Bacteriorhodopsin: a light-driven proton pump in halobacterium halobium. Biophysical Journal 1975; 15: 955-962.

[5] Walsh CT, Orme-Johnson WH. Nickel enzymes. Biochemistry 1987; 26(16): 4901–4906.

[6] Costamagna J, Vargas J, Latorre R, Alvarado A, Mena G. Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. Coordination Chemistry Reviews 1992; 119: 67-88.

[7] Ünver H, Yıldız M, Dülger B, Özgen Ö, Kendi E, Durlu TN. Spectroscopic studies, antimicrobial activities and crystal structures of N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene)1-aminonaphthalene. Journal of Molecular Structure 2005; 737: 159–164.

[8] Omar MM, Mohemed GG, Ibrahim AA. Spectroscopic characterization of metal complexes of novel Schiff base. Synthesis, thermal and biological activity studies. Spectrochimica Acta A 2009; 73: 358–369.

[9] Abdallah SM, Mohamed GG, Zayed MA, Abou El-Ela MS. Spectroscopic study of molecular structures of novel Schiff base derived from o-phthaldehyde and 2-aminophenol and its coordination compounds together with their biological activity. Spectrochimica Acta A 2009; 73(5): 833–840.

[10] Taggi AE, Hafez AM, Wack H, Young B, Ferraris D, Lectka T. The development of the first catalyzed reaction of ketenes and imines: Catalytic, asymmetric synthesis of β-Lactams. Journal of the American Chemical Society 2002; 124: 6626–6635.

[11] Nejati K, Rezvani Z, Massoumi B. Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes. Dyes Pigments 2007; 75: 653–657.

[12] Ispir, E. (2009). The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes. Dyes Pigments 82, 13–19.

[13] Garnovskii AD, Nivorozhkin AL, Minkin VI. (1993). Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. Coordination Chemistry Reviews 1993; 126(1-2): 1-69.

[14] Ogawa K, Harada J. Aggregation controlled proton tautomerization in salicylideneanilines. Journal of Molecular Structure 2003; 647: 211–216.

[15] Yıldız M, Ünver H, Dülger B, Erdener D, Ocak N, Erdönmez A, Durlu TN. Spectroscopic study, antimicrobial activity and crystal structures of N-(2-hydroxy-5-nitrobenzalidene)4-aminomorpholine and N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)4-aminomorpholine. Journal of Molecular Structure 2005; 738: 253–260.

[16] Temel E, Albayrak Ç, Büyükgüngör O, Odabaşoğlu M. Zwitterionic (E)-2-hydr-oxy-6-[(o-tolyl-iminio)meth-yl]phenolate 0.07-hydrate. Acta Crystallographica Section E 2006; 62: o4484-o4486.

[17] Özek A, Albayrak Ç, Odabaşoğlu M, Büyükgüngör O. Three (E)-2-[(bromo-phen-yl)imino-meth-yl]-4-methoxy-phenols. Acta Crystallographica Section C 2007; C63: o177-o180.

[18] Basu Baul TS, Das P, Chandra AK, Mitra S, Pyke S. The synthesis, characterization and structures of some 4-[((E)-1-{2-hydroxy-5-[(E)-2-(aryl)-1-diazenyl]phenyl} methylidene)amino]benzoic acid. Dyes and Pigments 2009; 82: 379–386.

[19] Minkin VI, Tsukanov AV, Dubonosov AD, Bren VA. Tautomeric Schiff bases: Iono-, solvato-, thermo- and photochromism. Journal of Molecular Structure 2011; 998: 179–191.

[20] Khanmohammadi H, Abdollahi A. New diaminomaleonitrile-based azo-azomethine dyes; synthesis, characterization and spectral properties. Dyes and Pigments 2012; 94: 163–168.

[21] Moustakali-Mavridis I, Hadjoudis E, Mavridis A. Crystal and molecular structure of some thermochromic Schiff bases. Acta Crystallographica Section B 1978; 34: 3709-3715.

[22] Hadjoudis E, Vitterakisp M, Mavridis IM. Photochromism and thermochromism of schiff bases in the solid state and in rigid glasses. Tetrahedron 1987; 43: 1345-1360.

[23] Nicoud JF, Twieg RJ. Design and Synthesis of Organic Molecular Compounds for Efficient Second-Harmonic Generation. In: Chemla DS, Zyss J, editors. (1987). Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. New York, Academic Press, vol. 1, 1987. (Chapter II-3), pp. 227-291.

[24] Dürr H, Bouas-Laurent H. Photochromism: Molecules and Systems. 1st Ed. Elsevier, Amsterdam, 1990.

[25] Alemi AA, Shaabani, B. Synthesis and characterization of a Schiff base of p-tert-butylcalıx[4]arene and its complex with copper(II). Acta Chimica Slovenica Journal 2000; 47: 363–369.

[26] Jalali-Heravi M, Khandar AA, Sheikshoaie I. A theoretical investigation of the structure, electronic properties and second-order nonlinearity of some azo Schiff base ligands and their monoanions Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 1999; 55: 2537–2544.

[27] Jalali-Heravi M, Khandar AA, Sheikshoaie I. Characterisation and theoretical investigation of the electronic properties and second-order nonlinearity of some three dentate salicylaldiminato Schiff base ligands Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2000; 56: 1575–1581.

[28] Hadjoudis E, Rontoyianni A, Ambroziak K, Dziembowska T, Mavridis IM. Photochromism and thermochromism of solid trans-N,N_-bis-(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamines and trans-N,N_-bis-(2-hydroxy-naphylidene)-1,2-cyclohexanediamine. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2004; 162: 521–530.

[29] Karakaş A, Elmalı A, Ünver H, Svoboda I. Nonlinear optical properties of some derivatives of salicylaldimine-based ligands. Journal of Molecular Structure 2004; 702: 103–110.

[30] Sıdır YG, Sıdır I, Berber H, Türkoğlu G. Solvatochromic behavior and electronic structure of some symmetric 2-aminophenol Schiff base derivatives. Journal of Molecular Liquids 2014; 199: 57–66.

[31] Sıdır YG, Sıdır I, Berber H, Türkoğlu G. Solvatochromism and electronic structure of some symmetric Schiff base derivatives. Journal of Molecular Liquids 2015; 204: 33–38.

[32] Sıdır İ, Sıdır YG, Berber H, Demiray F. Emerging ground and excited state dipolemoments and external electric field effect on electronic structure. A solvatochromism and theoretical study on 2-((phenylimino)methyl)phenol derivatives. Journal of Molecular Liquids 2015; 206: 56–67.

[33] Sprung MM. A summary of the reaction of aldehydes with amines. Chemical Reviews 1940; 26: 297–334.

[34] Gedye R, Smith F, Westaway K, Ali H, Baldisera L, Laberge L, Roussel J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. Tetrahedron Letters 1986; 27(3): 279-282.

[35] Giguere RJ, Bray, TL, Duncan SM, Majetich G. (1986). Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. Tetrahedron Letters 1986; 27(41): 4945-4598.

[36] Wade LG. Organic Chemistry. New York, Wiley, 1999.

[37] Aghayan MM, Ghassemzadeh M, Hoseini M, Bolourtchian M. Microwave assisted synthesis of the tetradentate Schiff bases under solvent free-and catalyst free condition. Synthetic Communications 2003; 33: 521-525.

[38] Lamiri M, Bougrin K, Daou B, Souflaoui M, Nicolas E, Giralt E. Microwaves assited solvent free regiospecific synthesis of 5-alkylidene and 5-arylidene hydantoins. Synthetic Communications 2006; 36: 1575–1584.

[39] Aghera VK, Ghumara RY, Parsania PH. Microwave assisted and classical synthesis of symmetric double Schiff bases of 1,1-bis(4-mino3-methylphenyl)cyclohexane and their antimcrobial asay. Journal of Scientific Industrial Research 2015; 74: 43-47.

[40] Loupy A, Petit A, Hamelin I, Texier-Boullet F, Jacquault P, Mathe D. New solvent free organic synthesis using focused microwaves. Synthesis 1998; 1213–1234.

[41] Varma RS. Solvent free organic syntheses using supported reagent and microwave irradiation. Green Chemistry 1999; 1: 43–55.

[42] Lidström P, Tiemey J, Wathey B, Westman J. Microwave assisted organic synthesis-a review. Tetrahedron 2001; 57: 9225-9283.

[43] Ayoubi SA-E, Texier-Boullet F, Hamelin J. Minute synthesis of electrophilic alkenes under microwave irridation. Synthesis 1994; 258-260.

[44] Bose DS, Jayalakshmi BJ. Reagents for organic synthesis: Use of organostannyl oxides as catalytic neutral agents in the preparation of nitriles from primary amides under microwave irradiation. Journal of Organic Chemistry 1999; 64 (5): 1713-1714.

[45] Schwartz JB. Optimization techniques in pharmaceutical formulation and processing. In: Banker, editors. Modern Pharmaceutics. 4th ed. Marcel Dekker, New York, 2000. pp. 803-828.

[46] Somani R, Pawar S, Nikam S, Shirodkar P, Kadam V. Microwave assisted synthesis and antimicrobial activity of some Schiff's bases. International Journal of ChemTech Research 2010; 2(2): 860-864.

[47] Yang H, Sun W, Li Z, Wang L. Solvent-free syntheses of salicylaldimines assisted by microwave irradiation. Synthetic Communications 2002; 32(15): 2395–2402.

[48] Yang Z, Sun P. Compare of three ways of synthesis of simple Schiff base. Molbank 2006; M514: 1-3.

[49] Zhang Y, Guo ZJ, You XZ. Hydrolysis Theory for Cisplatin and Its Analogues Based on Density Functional Studies. Journal of American Chemical Society 2001; 123: 9378–9387.

[50] Tanak H, Ağar A, Yavuz M. Experimental and quantum chemical calculational studies on 2-[(4-Fluorophenylimino)methyl]-3,5-dimethoxyphenol. Journal of Molecular Modeling 2010; 16: 577-587.

[51] Albayrak Ç, Kosar B, Odabaşoğlu M, Büyükgüngör O. Molecular and Computational Structure Characterizations of (E)-2-Ethoxy-6-[(4-fluorophenylimino)methyl]phenol. Journal of the Iranian Chemical Society 2011; 8(3): 674-686.

[52] Khalaji AD, Mighani H, Gotoh K, Ishida H. Synthesis, Characterization, Structure, Ab Initio and DFT Calculations of 2-Amino-N-(3-phenylprop-2-enylidene)aniline. Journal of Chemical Crystallography 2011; 41: 1154–1157.

[53] Annaraj B, Pan S, Neelakantan MA, Chattaraj PK. DFT study on the ground state and excited state intramolecular proton transfer of propargyl arm containing Schiff bases in solution and gas phases. Computational and Theoretical Chemistry 2014; 1028: 19-26.

[54] Demircioğlu Z, Albayrak Ç, Büyükgüngör O. Theoretical and experimental investigation of (E)-2-([3,4-dimethylphenyl)imino]methyl)-3-methoxyphenol: Enol–keto tautomerism, spectroscopic properties, NLO, NBO and NPA analysis. Journal of Molecular Structure 2014; 1065-1066: 210–222.

[55] Demircioğlu Z, Albayrak Ç, Büyükgüngör O. Experimental (X-ray, FT-IR and UV–vis spectra) and theoretical methods (DFT study) of (E)-3-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2014; 128: 748–758.

[56] Eshtiagh-Hosseini H, Beyramabadi SA, Morsali A, Mirzaei M, Chegini H, Elahi M, Naseri MA. Synthesis, characterization and intramolecular proton transfer of 3,30-dihydroxy-4,40-[5-methyl-1,3-phenylenebis(nitrilomethylidyne)]-bis-phenol. Journal of Molecular Structure 2014; 1072: 187–194.

[57] Percino MJ, Cerón M, Castro ME, Ramírez R, Soriano G, Chapela VM. (E)-2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenylarsonic acid Schiff base: Synthesis, characterization and theoretical studies. Journal of Molecular Structure 2015; 1081: 193–200.

[58] Yıldız M, Karpuz Ö, Zeyrek CT, Boyacıoğlu B, Dal H, Demir N, Yıldırım N, Ünver H. Synthesis, biological activity, DNA binding and anion sensors, molecular structure and quantum chemical studies of a novel bidentate Schiff base derived from 3,5-bis(triflouromethyl)aniline and salicylaldehyde. Journal of Molecular Structure 2015; 1094: 148-160.

[59] Oleinik II, Oleinik IV, Ivanchev SS, Tolstikov GA. Design of Postmetallocene Schiff Base-Like Catalytic Systems for Polymerization of Olefins: XII. Synthesis of Tetradentate Bis-salicylaldehyde Imine Ligands. Russian Journal of Organic Chemistry 2009; 45(4): 528–535.

[60] Hayvalı Z, Hayvalı M, Kılıç Z, Hökelek T, Weber E. New Benzo-15-Crown-5 Ethers Featuring Salicylic Schiff Base Substitutions–Synthesis, Complexes and Structural Study. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 2003; 45: 285–294.

[61] CS ChemOffice Pro for Microsoft Windows.

[62] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA ve ark. Gaussian 09, Revision B.01. 2009.

[63] Corsaro A, Chiacchio U, Pistara V, Romeo G. Microwave-assisted chemistry of carbohydrates. Current Organic Chemistry 2004; 8(6): 511-538.

[64] Bilge S, Kılıç Z, Hayvalı Z, Hökelek T, Safran S. Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases: Part VI. Syntheses and structural investigation of salicylaldimine and naphthaldimine derivatives. Journal of Chemical Sciences 2009; 121 (6): 989–1001.

[65] https://www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html.

[66] Alizadeh K, Amraie A. Electronic absorption spectroscopic behavior and acidity constants of some new dinitrophenylhydrazone derivatives. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2015; 147: 67–72.

[67] Zakerhamidi MS, Nejati K, Alidousti S, Saati M. The interactional behaviors and photo-physical properties of azo-salicylaldehyde ligands in solvents media. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2015; 150: 696–703.