

ARAŞTIRMA MAKALESİ /RESEARCH ARTICLE

1-(N-para-İYODO-orto-METİLFENİLİMİNOMETİL)-2-NAFTOL'ÜN SENTEZİ

Murat GÜNDÜZ¹, Sevim BİLGİÇ²

ÖZ

Bu çalışmada 2-hidroksi-1-naftaldehit ve o-CH₃ anilinden hazırlanan Schiff bazı (1) iyot süstitüe Schiff bazı-nı sentezlemek amacıyla doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde iyot ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı toluen içerisinde 100°C'de refluks edilmiş ve reaksiyon İTK (İnce Tabaka Kromatografisi) kontrolü yapılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 24 saat sonra durdurulmuş ve ürün (2) preparatif İTK ile izole edilerek etanolde saflaştırılmıştır. Reaksiyon ortamının pH'ı 5.0 olarak belirlenmiştir. İzole edilen ürünün yapısı, elementel analiz, IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Kütle Spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Reaksiyon koşullarında iyot, naftolik Schiff bazının (1) fenil halkasına süstitüe olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, İyot Süstitüsyonu, Zeolit, Elektrofilik, Halojenleme.

THE SYNTHESIS OF 1-(N-para-iodo-orto-methylphenyliminomethyl)-2-naphthol

ABSTRACT

In this work the Schiff bases prepared from 2-hydroxy-1-naphtaldehyde and o-CH₃ aniline are reacted with iodine in the catalysis of clinoptilolite (natural zeolite) in order to synthesize (1) iodine substituted Schiff bases. The reaction mixture is refluxed at 100°C in toluene and controlled by TLC. The reaction was stopped after 24 hours. The reaction medium pH was 5.0. The product (2) is isolated after several preparative TLC purifications and crystallization from ethanol. The isolated product structure is determined by elemental analysis, IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and Mass spectroscopy. Under our reaction conditions it's found that the iodine is substituted to the phenyl ring of the naphtholic Schiff base (1).

Key words: Schiff bases, Iodine substitution, Zeolite, Electrophilic, Halogenation.

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 26480, Eskişehir.

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 26480, Eskişehir.

1. GİRİŞ

Zeolit doğal ya da yapay, kristal yapılı, sulu alümino silikat bileşiklerine verilen genel bir isimdir. Zeolitler 250 yıldan daha fazla zamandan beri bilinmelerine rağmen, birçok alandaki teknolojik nemleri ancak 20. yüzyıl ortalarında bilim adam-larının dikkatini çekmiştir (Mumpton, 1996, Vaughan, 1995, Hanson, 1995, Colella vd., 1991, Liberti vd., 1995). Günümüzde yaklaşık 40 kadar doğal zeolit ve 150'den fazla sentetik zeolit bilinmektedir.

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorbsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere 3 önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstriyel alanda oldukça etkin bir yere sahiptirler (Harvey vd., 1993; Colella, 1996). Ayrıca tarımda, veteriner ilaçlarında, çevre korumada, tıpta ve biyolojik uygulamalarda da çok önemli uygulamaları bilinmektedir.

Zeolitler, düzenli gözenek yapılarından dolayı organik sentezlerde reaksiyon kontrolü için çok yararlıdır (Holderich vd., 1998). Bu nedenle organik kimyacılar değişik zeolitleri kullanarak yeni sentez olasılıklarını araştırmaktadırlar.

Klinoptilolit en çok bilinen değil ama en yararlı olan doğal bir zeolittir. Basit formülü $(\text{NaK})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ olup yaygın bir kullanım alanı vardır.

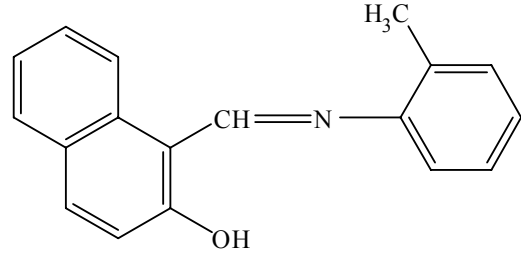
İyodoarenler, ilaç ve biyokimyada geniş uygulamalarla değerli ve çok yönlü sentetik ara ürünlerdir (Olah vd., 1993). Ayrıca, organik sentezlerde yaygın olarak kullanılan uygun bileşiklerdir (Farina, 1995). Aromatik iyotlamada kullanılan yaygın metot-lar, çok zehirli ağır metal bileşikleri ve mineral asitler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Merkushev, 1988). Ayrıca bu reaksiyonlar, reaksiyon seçiciliği kontrolüne izin vermez. Zeolitlerin, halojen içeren elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında seçiciliği arttırdığı yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Ratnasamy vd., 1996). Aromatik bileşiklerin iyotlanmasında zeolitlerin kullanılması literatürde rapor edilmiştir (Papavatta ve Saetti, 1986, Jap. Pat. 1982, Zubkov ve Shubin, 1995).

2. DENEL BÖLÜM

Erime noktası, Electrothermal melting point cihazı ile tayin edilmiştir. UV spektrumu Unicam UV2-100 / Visible Spectrometer (Osmangazi Üniver-sitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), IR spektrumu Bruker FT-IR Tensor 27 (Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Bruker 400 MHz(ODTÜ, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), Kütle spektrumu (LS/MS-APCI), Agilent 1100 MSD (Tübitak, Ankara) cihazları ile alınmıştır. Elementel analizi ise LECO CHNS 932 (Tübitak, Ankara) cihazı ile yapılmıştır.

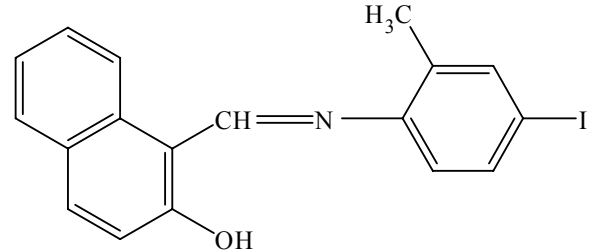
İnce tabaka kromatografisi için Merck Kieselgel (60 HF₂₅₄) kullanılmıştır. Analitik çalışmalar için plaka kalınlığı 0.25 mm, preparatif çalışmalar için plaka kalınlığı 0.75 mm alınmıştır.

Bu çalışmada 2-hidroksi-1-naftaldehit ve o-CH₃ anilinden Sawich ve çalışma grubunun (1956) yöntemiyle hazırlanan Schiff bazı (1) (1.305 g, 5 mmol), susuz toluen (150 ml) içerisinde çözülmüş ve hazırlanan çözeltiye I₂ (1.270 g, 5 mmol) ilave edilmiştir. Daha sonra doğal bir zeolit olan klinoptilolit (10 g, 700°C'de kurutulmuş) katalizörlüğünde, yağ banyosunda (100°C), geri soğutucu altında 24 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Belli aralıklarla İTK (SiO₂/toluen) kontrolü yapılarak Schiff bazının tamamen reaksiyona girip girmediği gözlenmiştir. Reaksiyon ortamının pH'ı yaklaşık 5.0 olarak belirlenmiştir.



1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-Naftol (1)

Elde edilen süzütü %10'luk Na₂S₂O₃ ile yıkanıldıktan sonra toluen çözeltisi susuz Na₂SO₄ ile kurutulmuştur. Toluenin vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO₂/toluen) ile ayrı-larak elde edilen ürün (2) etil alkolde saflaştırılmıştır.



1-(N-para-iyodo-orto-metilfeniliminometil)-2-Naftol (2)

İzole edilen ürünün yapısı (2), elementel analiz, IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve Kütle Spektroskopisi ile tayin edilmiştir.

Verim: % 38.60; e.n.: 134 °C; Elementel Analiz: Hesaplanan: %C 55.83, %H 3.64, %N 3.62, Gözlenen: %C 56.40, %H 4.55, %N 3.34; Kütle Spektrumu: M⁺: 388.0; IR (KBr), (cm⁻¹): 3451 (H bağlı-OH), 1616 (-CH=N-), 1466-1544 (Aromatik yapı), 740 (orto-süstitüsyon); UV (EtOH), (nm): 288.0, 322.0, 360.0, 445.2, 466.0; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃), δ (ppm): 2.42 (3H, s, -CH₃), 7.03 (1H, J_{5,6}=8.0 Hz, 6'-H), 7.11 (1H, d, J_{3,4}=9.0 Hz, 3-H), 7.35 (1H, t, J_{5,6}=J_{6,7}=8.0 Hz, 6-H), 7.53 (1H, t, J_{6,7}=J_{7,8}=7.0 Hz, 7-H), 7.63 (1H, d, J_{5,6}=9.0 Hz, 5'-H), 7.64 (1H, s, 3'-H), 7.68 (1H, d, J_{7,8}=8.0 Hz, 8-H), 7.82 (1H, d, J_{5,6}=9.0 Hz, 5-H), 8.11

(1H, d, $J_{3,4}=9.0$ Hz, 4-H), 9.32 (1H, s, CH=N), 15.43 (1H, s, -OH); ^{13}C -NMR (CDCl_3), (ppm): 17.87 (-CH₃), 90.76 (4'-C, iyot sübtitüe), 109.19 (1-C), 118.93 (3-C), 119.13 (6'-C), 121.75 (6-C), 123.73 (8-C), 127.47 (7-C), 128.21 (4a-C), 129.45 (5-C), 133.10 (2'-C), 133.67 (8a-C), 136.23 (4-C), 136.78 (5'-C), 139.72 (3'-C), 144.64 (1'-C), 155.08 (CH=N), 169.34 (2-C).

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Naftolik Schiff bazıyla (1) doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğü varlığında, elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonu gerçekleştirilerek, yeni bir sentez yöntemi geliştirmek amaçlanmıştır.

Naftolik Schiff bazlarının daha önce yapılan çalışmalarda, DMSO içinde $\text{I}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ile reaksiyona girildiğinde iyodun fenil halkasına sübtitüe olduğu gözlenmiştir (Özöğüt, 1998; Karakoç, 2003).

Zeolit katalizörlüğünde yapılan iyotlama reaksiyonunda, o-CH₃ Schiff bazı (1) tek bir ürün (2) vermiştir.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 1) 388.0'da moleküler iyon piki vermiştir. Kapalı formülü C₁₈H₁₄NOI'tür. Elementel analiz sonuçları ise, %C 55.83, %H 3.64, %N 3.62 bulunan değerler olup, hesaplanan değerler %C 56.40, %H 4.55, %N 3.34'dür.

Ürünün IR spektrumunda, 3451 cm^{-1} 'de naftolik -OH grubu, 1616 cm^{-1} 'de azometin (-CH=N-) titreşim frekansı, 1544-1466 cm^{-1} 'de aromatik yapı, 740 cm^{-1} 'de orto-sübtitüsyonun varlığını desteklemiştir (Şekil 2). Ürünün UV spektrumunda, 288.0, 360.0, 445.2 ve 466.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlenmiştir (Şekil 3). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 288.0 ve 360.0 nm'de, bazik ortamdaki UV spektrumunda da 284.0 ve 399.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlenmiştir. Asidik ve bazik ortamdaki UV spektrumlarında 445.2 ve 466.0 nm'deki küçük pikler yok olmuştur.

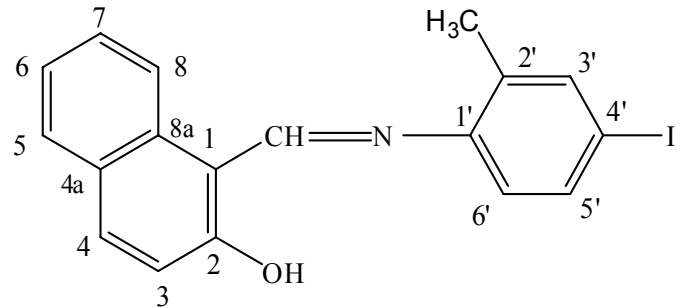
İzole edilen maddenin (2) ^{13}C -NMR spektrumunda 10 tane CH, 7 tane C ve 1 tane -CH₃ sinyali gözlenmiştir (Şekil 4). Fenil halkasındaki iyotun bağlandığı aromatik karbon, aromatik bölge spektrumunda en sağda gelmelidir. İyotun, fenil halkasındaki C-4' karbonuna sübtitüe olduğu 90.76 ppm'deki sinyalden anlaşılmıştır. ^{13}C -NMR teorik hesaplamaları için ChemOffice 2004 programından yararlanılmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 1'de parantez içinde gösterilmiştir. 17.87 ppm'deki sinyal -CH₃ karbonuna; 155.08 ppm'de gözlenen sinyal ise azometin (-CH=N-) karbonuna ait olarak işaretlenmiştir. Hidrojen iyonu içermeyen C-1, C-2, C-4a, C-8a, C-1', C-2' ve C-4' karbonlarına ait 7 küçük pik sırasıyla 109.19, 169.34, 128.21, 133.67, 144.64, 133.10 ve 90.76 ppm'de gözlenmiştir. 118.93, 136.23, 129.45, 121.75, 127.47 ve 123.73 ppm'deki -CH sinyallerinin sırasıyla naftalen halkasındaki C-3, C-4, C-5, C-6, C-7 ve C-8 karbonlarına ait olduğu anlaşılmıştır. Geri kalan 139.72, 136.78 ve

119.13 ppm'deki sinyaller de C-3', C-5' ve C-6' karbonlarına ait olarak işaretlenmiştir.

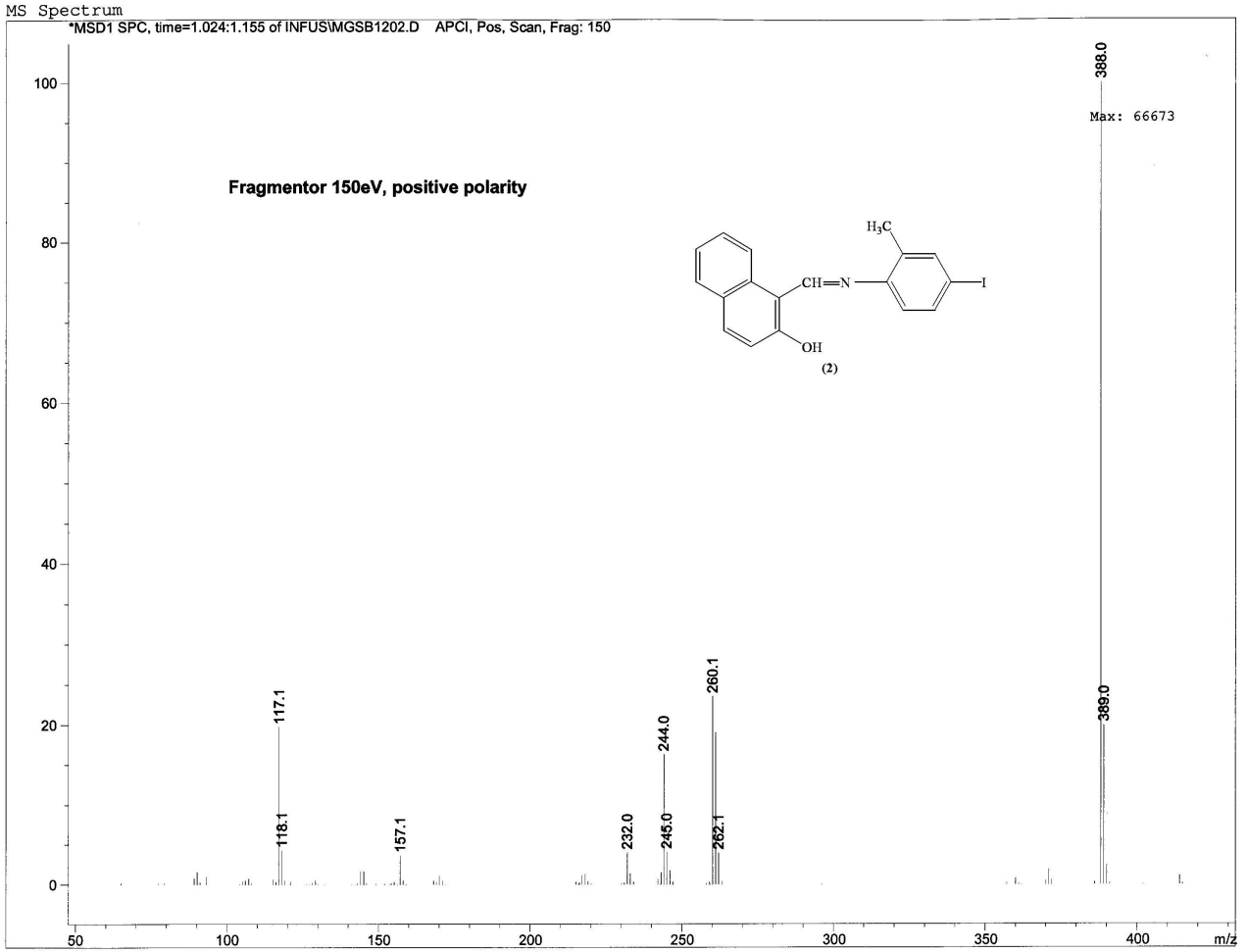
Ürünün (2) ^1H -NMR spektrumunun ^{13}C -NMR spektrumuyla uyum içinde olduğu görülmüştür (Şekil 5). Teorik hesaplamalar ChemOffice 2004 programı ile yapılmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 2'de parantez içinde gösterilmiştir. 15.43 ppm'deki 1-protonluk singletin naftolik -OH protonuna; 9.32 ppm'deki 1-protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna ve 2.42 ppm'deki 3-protonluk singletin ise -CH₃ protonlarına ait olduğu anlaşılmıştır. Aromatik bölgenin genişletilmiş ^1H -NMR spektrumundan (Şekil 6) aromatik protonlar işaretlenmiştir. 8.11, 7.82, 7.68 ve 7.11 ppm'deki 1 H'lük dubletler sırasıyla H-4 ($J_{3,4}=9.0$ Hz), H-5 ($J_{5,6}=9.0$ Hz), H-8 ($J_{7,8}=8.0$ Hz) ve H-3 ($J_{3,4}=9.0$ Hz) protonlarına ait olarak işaretlenmiştir. Fenil halkasındaki H-3' protonuna ait 1-protonluk singlet 7.64 ppm'de gözlenmiştir. 7.53 ve 7.35 ppm'deki 1 H'lük tripletler H-7 ($J_{6,7}=J_{7,8}\cong 7.0$ Hz) ve H-6 ($J_{5,6}=J_{6,7}\cong 8.0$ Hz) protonlarına; geriye kalan 7.63 ve 7.03 ppm'deki 1'er protonluk dubletler ise sırasıyla H-5' ($J_{5',6'}=9.0$ Hz) ve H-6' ($J_{5',6'}=8.0$ Hz) protonlarına ait olduğu anlaşılmıştır.

Halojenlerin, zeolit katalizörlüğünde seçici olarak para- konumunu tercih ettiği literatürde bilinmektedir. Ürünün (2) ^1H -NMR spektrumu değerlendirmeleri, elektrofilik aromatik iyot sübtitüsyonunun, fenil halkasının parakonumuna gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 6). Bu sonuç da literatür bilgilerini destekleyici niteliktedir (Young vd., 1982; Miyake vd., 1986; Ratnasamy vd., 1996).

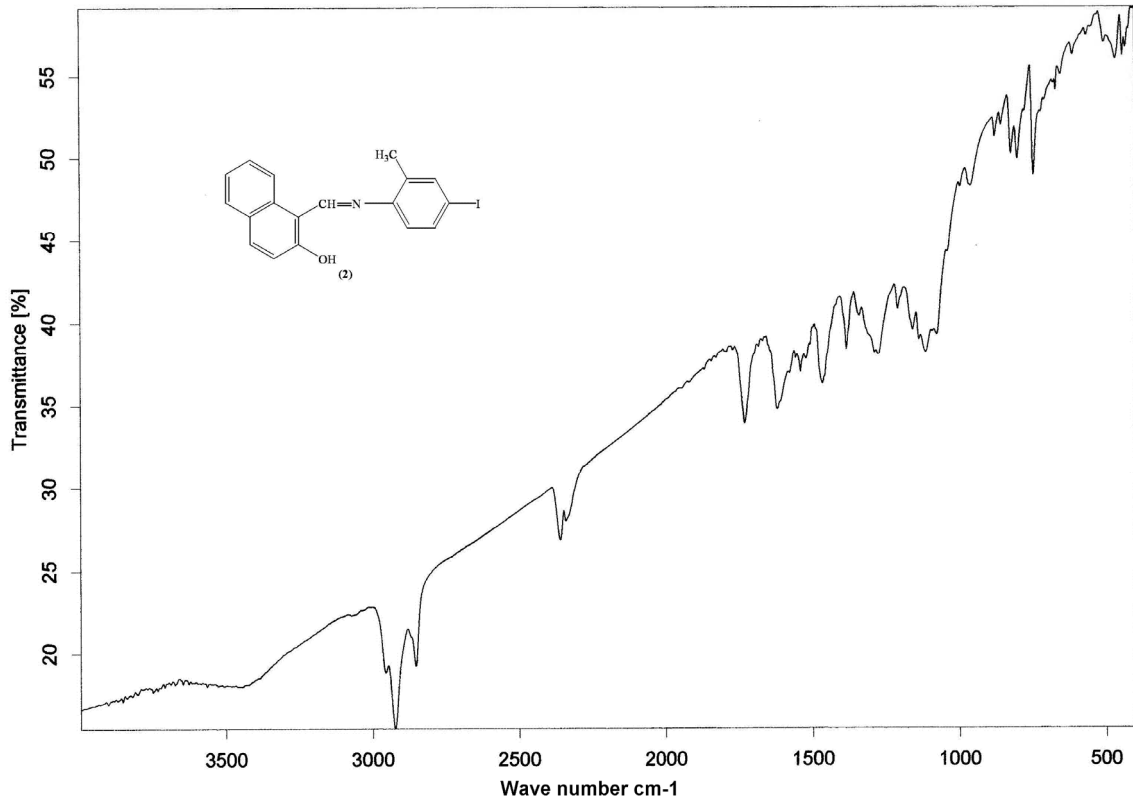
Yukarıdaki spektroskopik veriler ve kimyasal analiz sonuçlarından, iyot sübtitüe bileşiğin 1-(N-para-iyodo-orto-metilfeniliminometil)-2-Naftol (2) olduğu anlaşılmıştır.



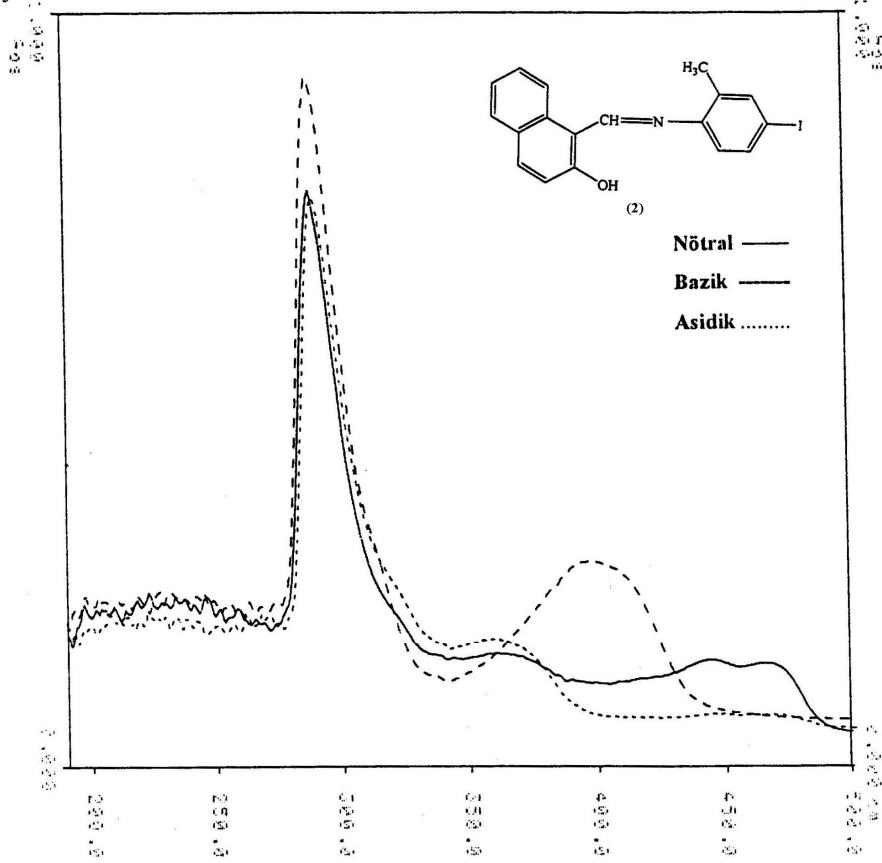
1-(N-para-iyodo-orto-metilfeniliminometil)-2-Naftol (2)



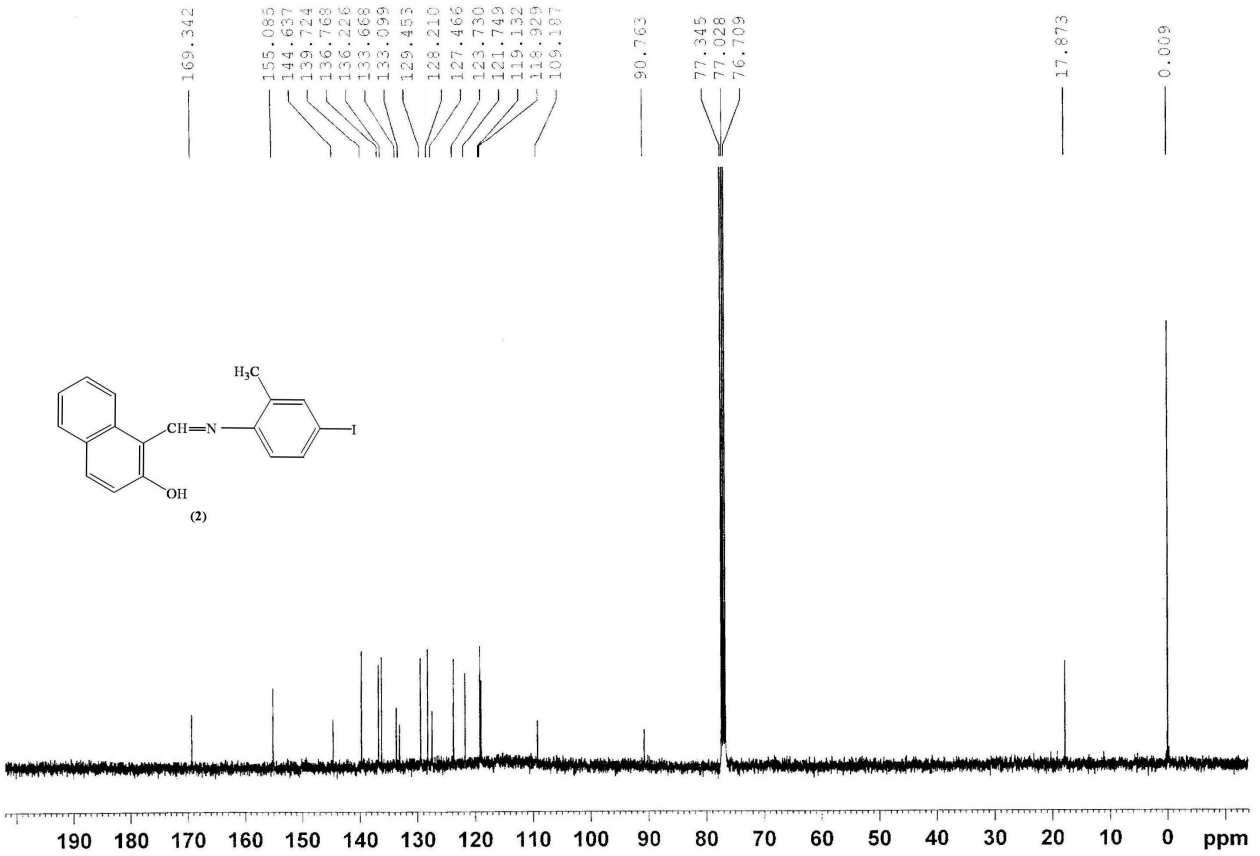
Şekil 1. 1-(N-(para-iyodo-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (2)'ün Kütle Spektrumu.



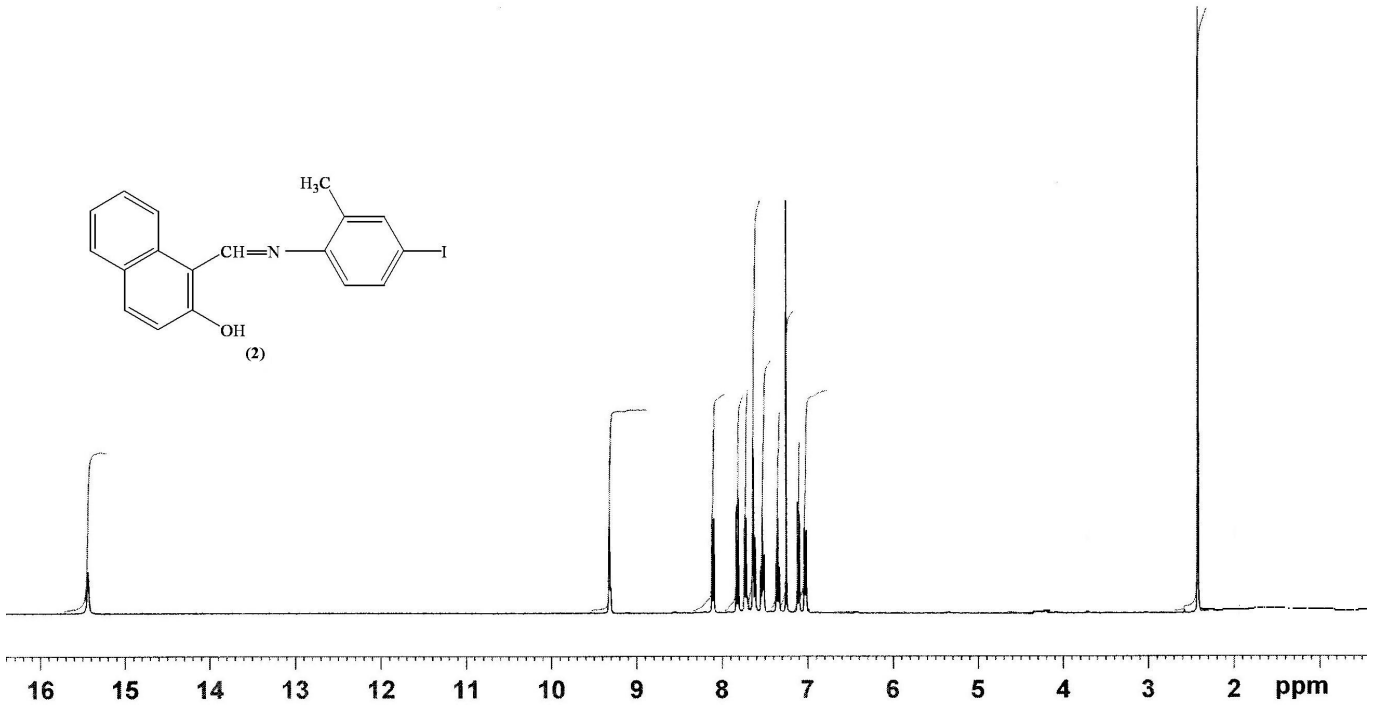
Şekil 2. 1-(N-para-iyodo-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (2)'ün IR Spektrumu (KBr).



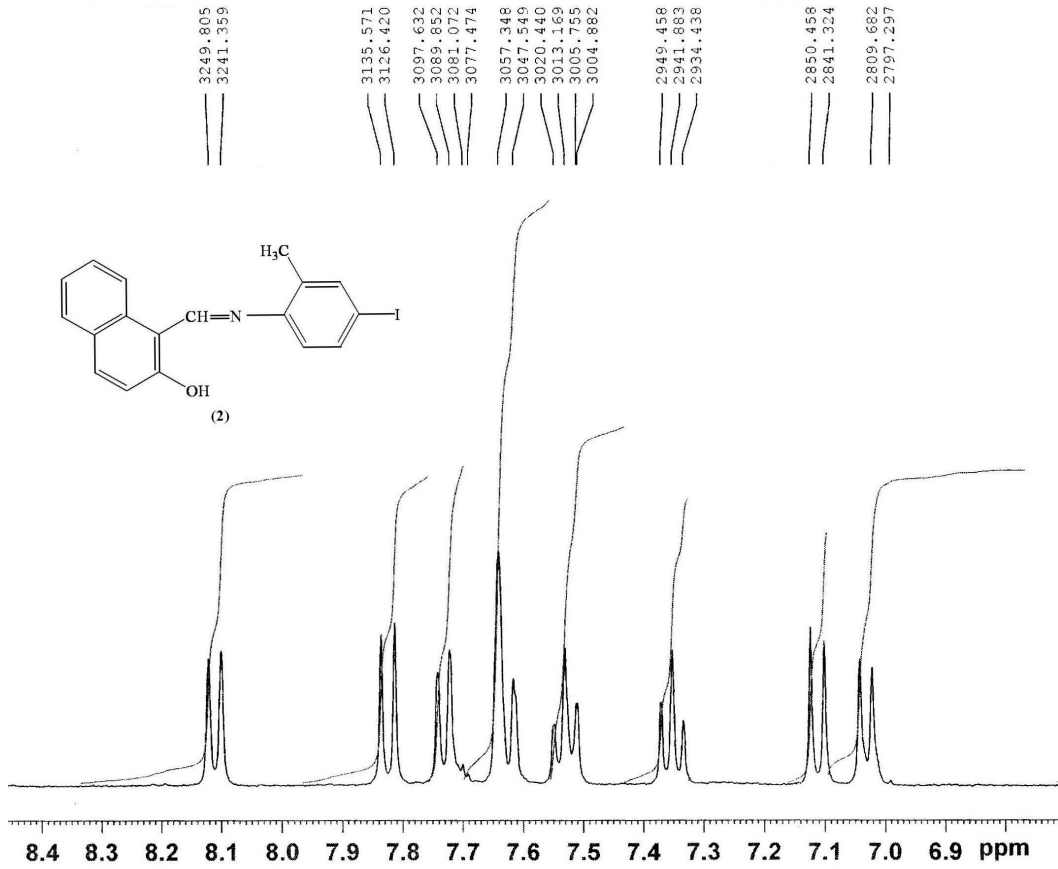
Şekil 3. 1-(N-para-iyodo-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (2)'ün UV Spektrumu (Etanol).



Şekil 4. 1-(N-para-iyodo-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (2)'ün ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 1-(N-para-iyodo-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (2)'ün ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃).



Şekil 6. 1-(N-para-iyodo-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (2) 'ün ¹H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge Genişletilmiş).

Gerçekleştirilen elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarında sübtitüe olan iyotun, fenil halkasının bağlı olduğu azometin (-CH=N-) grubunun konumuna göre, fenil halkasına para konumuna bağlandığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre; yönlendirmede etkili olan grubun azometin grubu olduğu, naftalen halkasındaki -OH grubunun fenil halkasına sübtitüe olacak grubun yönlendirmesini etkilediği ve fenil halkasında bağlı bulunan ikinci sübtitüentin ise (-CH₃) yönlendirmeye katkısının çok az olduğu anlaşılmıştır. Eğer iyot sübtitüsyonunda fenil halkasındaki -CH₃ grubu etkili olsaydı, iyot azometin grubuna göre fenil halkasına meta konumundan bağlanması gerekirdi.

KAYNAKLAR

- Colella, C., Pansini, M. ve de Gennaro, M. (1991). The State of the art of the research on the use of Italian zeolite tuffs in molecular sieving, energy storage, catalysis, cement manufacture and zootechny. *L'Industria Mineraria* 12-18.
- Colella, C. (1996). Ion Exchange equilibria in zeolite materials. *Mineralium Deposita* 31 (6), 554-562.
- Farina, V. (1995). In Comprehensive Organometallic Chemistry II, Abel, E. W., Stone, F. G.-A., Wilkinson, G., Eds., Pergamon Pres:Oxford, Vol.12, ss. 161-240.
- Hanson, A. (1995). Natural Zeolites. Many merits, meagre markets, *Industrial Minerals* p 40-53.
- Harvey, R.B., Kubena, L.F. ve Phillips, T.D. (1993). Evaluation of aluminosilicate compounds to reduce aflatoxin residues and toxicity to poultry and livestock: a review report. *Science of Total Environment (Suppl Pt2)*, 1453-1457.
- Holderich, W., Hesse, M. ve Naumann, F. (1998). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27.
- Jap. Pat. (1982), 77631.
- Kale, S.M. (2002). Doctor of Philosophy (In Chemistry). Halogenation and Isomerization Reactions of Aromatic over K-L, H-Beta and H-ZSM-5 Zeolite Catalysts. University of Pune Catalysis Division National Chemical Laboratory, India.
- Karakoç, N. (2003). Doktora Tezi, 1-(N-o-,m-,p-metoksifeniliminometil)-2-Naftol'un DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik Sübtitüsyonu. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Liberti, L., Lopez, A., Amicarelli, V. ve Boghetich, G. (1995). Ammonium and phosphate removal from wastewater using clinoptilolite: a review of the RIM-NUT process, *Natural Zeolites '93: occurrence, properties, use*, New York.
- Olah, G.A., Wang, Q., Prakash, G.K. (1993). *Synthesis*, 32.
- Ratnamasy, P., Singh, A.P. and Sharma, S. (1996). *Applied Catalysis A*. 135 25.
- Merkushev, E.B. (1988). *Russ. Chem. Rev. (Eng. Transl.)* 53, 343.
- Miyake, T., Sekizawa, K., Hironaka, T., Nakano, M., Fujii, S. ve Tsutsumi, Y. (1986). *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28:747.
- Mumpton, F.A. (1996). The Natural Zeolite Story In: De Frede (Ed.), Attidel 3rd Congresso Nazionale AIMAT, ss. XXXI-LXIV.
- Özöğüt, D. (1998). Doktora Tezi, Fenil Sübtitüe Naftolik Schiff Bazlarının DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik İyot Sübtitüsyonu. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Papavatta, G. ve Saetti, M. (1986). *Eur. Pat* 181790.
- Sawich, A. ve Zetensow, J.V. (1956). *Spit Syn, I., Astron Fiz. Khim. No.1*, ss233.
- Vaughan, D.E.W. (1995). Natural zeolites: occurrence, properties, use, *Properties of Natural Zeolites*, Pergamon Pres, Oxford.
- Young, L.B., Butter, S.A., Kaeding, W. ve Young, W. (1982). *J. Catal.* 76:418.
- Zubkov, E.A. and Shubin, V.G. (1995). *Internat. Symp. on Zeolites in China, Nanjing, Proceedings*, 2-205.



Murat GÜNDÜZ, 1974 yılında Eskişehir'de doğdu. İlk ve orta öğretimini aynı şehirde tamamladı. 1995 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 1999 yılında Yüksek Lisansını, 2006 yılında ise Organik Kimya Anabilim Dalında doktorasını Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tamamladı. 1996 yılından bu yana Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.



Sevim BİLGİÇ, 1947 Konya-Ereğli'de doğdu. Lisans eğitimini 1970'de, Yüksek Lisansını da 1973'de ODTÜ'de tamamladı. Doktorasını 1978'de Sussex Üniversitesi'nde tamamladı. 1984'de Doçent, 1990'da Profesör oldu. Halen Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğretim üyesi olarak çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk annesidir.