

## ARAŞTIRMA MAKALESİ/RESEARCH ARTICLE

### (4-METOKSİ-2-İYODOFENİLİMİNOMETİL)-2-NAFTON'ÜN SENTEZİ<sup>1</sup>

Sevim BİLGİÇ<sup>2</sup>, Nimet KARAKOÇ<sup>3</sup>, Murat GÜNDÜZ<sup>4</sup>

#### ÖZ

Bu çalışmada p-OCH<sub>3</sub> anilinden hazırlanan Schiff bazı (1), iyot sübtitüye Schiff bazını sentezlemek amacıyla DMSO, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon DMSO, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'li ortamda 100°C'de, geri soğutucu ile ısıtarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamının pH'ı yaklaşık 5 olarak belirlenmiştir. pH'ı 2 civarında yapılan deneyde azometin (-CH=N-) bağının kırıldığı tespit edilmiştir. Reaksiyon 100°C'de yaklaşık 14 saatlik sürede gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün (2) yapısı kütle, IR, UV, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR ve elementel analiz ile tanımlanmıştır. Reaksiyon koşullarında iyot, naftolik Schiff bazının (1) fenil halkasına sübtitüye olmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Aromatik, Elektrofilik, Halojenleme, İyot sübtitüsyonu.

### (THE SYNTHESIS OF (4-METHOXY-2-IODOPHENYLIMINOMETHY)-2-NAPHTOL

#### ABSTRACT

In this study, Schiff base (1) which was prepared from 2-hydroxy-1-naphtaldehyde aniline and p-(methoxy) substituted aniline were reacted with DMSO, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the hope of preparing Schiff base which was substituted with iodine. The reaction has been carried out with DMSO-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 100°C under atmospheric conditions. Reaction has been followed with TLC and the pH of the reactions medium were approximately at 5. In the experiment carried out approximately at pH $\approx$ 2 the azomethine (-CH=N-) bond breaking was found. the reaction of the naphtholic Schiff base (1) with DMSO-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was carried out at 100°C for about 14 hours. The structure of product was determined by mass, IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spectra and with elemental analysis. Under our reaction condition iodine was substituted to the phenyl ring of the naphtholic Schiff base (1).

**Key Words:** Aromatic, Electrophilic, Halogenation, Iode substitution.

## 1. GİRİŞ

Aromatik elektrofilik halojenleme reaksiyonlarında, iyot, klor ya da brom kadar etkin değildir (Bottle, 1986; Olah, 1993). Bunun nedeni, reaksiyon ortamında oluşan iyodür iyonunun reaksiyonun tersinin olarak oluşmasını sağlamasındandır. Bu nedendir ki aromatik elektrofilik iyotlama reaksiyonlarında oluşan iyodür iyonunun ortamdaki uzaklaştırılması için HNO<sub>3</sub>, HIO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi oksitleyici ajanlar ilave edilir (Ogato, 1964; Radner, 1998). Aromatik maddelerin iyotlanma-

sında ise alüminyumdan su çıkarılma yöntemi kullanılır. Buna göre moleküller iyot ile aromatik maddeler direkt olarak reaksiyona sokulurlar.  $\gamma$ -Alüminyumun su uzaklaştırılmış yüzeyi elektrofilik iyotlama için uygun ortam sağlar. Yüzey, iyot ve oksit iyonu ile serbest kalmış HI ile reaksiyona girer. Sonuçta iyotlama gerçekleşir (Fessenden, 1992; Galli, 1991).

Literatürde aromatik bileşiklerin iyotlanmasında, peroksi asetik asit, iyodin pentaoksit, peroksi sülfat, sülfürtrioksit gibi pekçok oksitleyici ajanlar da kullanılır.

1 Analizlerin yapılmasında yardımlarını gördüğümüz Rektörümüz Prof.Dr. Necat A. Akgün'ne sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

2 Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Eskişehir.

E-posta: sbilgic@ogu.edu.tr

3 Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Eskişehir.

E-posta: nimetk@ogu.edu.tr

4 Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Eskişehir.

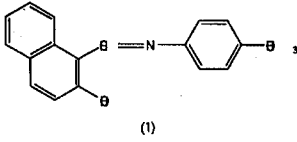
E-posta: murat@ogu.edu.tr

Geliş: 19 Aralık 2002; Kabul: 27 Aralık 2002

lır. Aromatik elektrofilik halojenleme reaksiyonlarının en yaygın olanı, Friedel-Craftt reaksiyonlarıdır (Radner, 1998; Solomons, 1996). Burada elektrofil oluşturmak için lewis asitleri kullanılır. Reaksiyon ortamında kullanılan katalizör halojen elektrofilini oluşturacak lewis asitleridir.

Aromatik iyot türevleri, tıpta, biyokimyada ve ilaç yapımında geniş uygulama alanı bulmasından dolayı, bu çalışmada yeni ve ekonomik bir iyotlama yöntemi önerilmiştir. Bu yöntemde p-OCH<sub>3</sub> Schiff bazının, DMSO-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'li ortamda iyotlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve oluşan ürünün yapısı aydınlatılmıştır.

## 2. TARTIŞMA



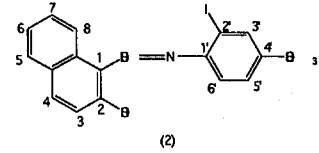
p-OCH<sub>3</sub> Schiff bazı (1) bu çalışmadaki iyotlama yöntemiyle iyotlama koşullarımızda 14 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılmış ve sonra ham ürün izole edilmiştir.

Ham ürün İTK (SiO<sub>2</sub>, Hekzan / Toluen, %5 / %95) sında sadece bir ürün izole edilmiştir. R<sub>f</sub>=0,4 olan etanolden sarı renkli kristaller vermiştir. %34,0 verimle izole edilen maddenin erime noktası 127°C olup kütle spektrumu (Şekil 1) 404,16 da moleküler pike rastlanmıştır. Elementel analiz sonuçları ise %55,14 C; %3,57 H; %3,28 N bulunan değerler olup; hesaplanan değerler ise %53,69 C; %3,50 H; %3,48 N'dur. Kapalı formülü ise C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>I'dır.

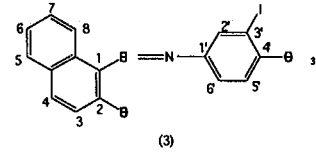
İzole edilen maddenin IR spektrumunda (Şekil 2), yaklaşık 3500 cm<sup>-1</sup> civarında H'e bağlı OH piki, yayvan pik olarak gözlenmiştir. 1625 cm<sup>-1</sup>'de azometin (-CH=N-); 1601,59-1484,92-1450 aromatik yapı; 1297 C-O; 1229 -C=N-; 862-823-746 aromatik süstitüsyona ait pikler gözlenmiştir.

Maddenin UV spektrumunda (Şekil 3) 318,0; 342,5; 389,0; da maksimumlar, 445; 475 nm'de ise iki omuz şeklindedir. Bazik UV spektrumunda ise 318 nm'deki pik 315 nm'ye kaymış ve 318 nm'deki maksimum ise 403 nm'ye kaymıştır. Bu kayma beklenen batokromik kaymadır. Maddenin bazik spektrumunda ise 315 ve 403 nm'lerde absorpsiyon maksimumları gözlenmiştir. Nötral ve bazik UV spektrumları karşılaştırıldığında ise sadece 389 nm'deki maksimum 357 nm'ye kaydığı ve 337 nm'deki pikin ise 317 nm'ye kaydığı gözlenmiştir. Bu da tipik maviye (kısa dalga boyuna) hipsokromik kaymadır.

İzole edilen maddenin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (Şekil 4) OCH<sub>3</sub> grubuna ait singleti, 3,75 ppm'de vermiştir. yapıdaki naftolik-OH 14,99 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Maddenin aromatik bölge genişletilmiş NMR spektrumunda (Şekil 5) ise 5 tane 1 protonluk dublet; 1 protonluk dubletlerin dubleti; 2 tane 1 protonluk triplet ve 1 tane de 1 protonluk eşleşme sabiti çok küçük olan dublet gözlenmiştir. Bu bölgede toplam 9 tane aromatik CH sinyali gelmiştir. Bu sinyallerden 8,08 ppm'deki 1H'lık dublet (J<sub>7,8</sub>=8 Hz) H-8 protonuna; 7,76 ppm'deki 1H'lık dublet (J<sub>3,4</sub>=8 Hz) H-4 protonuna; 7,68 ppm'deki 1H'lık dublet (J<sub>5,6</sub>=8 Hz) H-5 protonuna; 8,08 ppm'deki 1 protonluk dublet H-8 protonuna ait olarak işaretlenmiştir. Böylece naftalen halkasındaki H-6 ve H-7 protonları ise beklenildiği gibi 7,30 ve 7,45 ppm'de birer protonluk iki triplet (J<sub>5,6</sub>=J<sub>7,8</sub>=J<sub>6,7</sub>=8 Hz) olarak gözlenmiştir. Geriye fenil halkasındaki üç proton da hesaplanan değerlerle uyum içinde olarak gözlenmiştir. Hesaplanan değerler H-3' için 7,2 ppm; H-5' için 6,8 ppm; H-6' için de 6,9 ppm'de; bulunmuştur. Hesaplanan değerler aşağıdaki formüle göre yapılmıştır.



Diğer bir olasılık da iyotun metoksi grubuna orto konumunda bağlanması ile oluşan bileşiktir (3).



Bu bileşik için (3) hesaplanan fenil halkasına ait H-2' 7,5 ppm'de; H-6' 7,1 ppm'de; H-5' de 6,5 ppm'de gelmelidir. Bu iki yapıda da fenil piklerinin konumu dışında da yarılmalar aynen beklenmektedir. Maddemizin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ise 7,40 ppm'de bir protonluk yarılmaları çok küçük olan (J=3 Hz) bir dublete (J=8 Hz) ve 6,93 ppm'de 1 protonluk dubletlerin dubleti (J=3 Hz ve J=9 Hz) gözlenmiştir. Fenil halkası için proton NMR değerleri hesaplanan değerlerden (2) nolu bileşiğe uyaktadır. Bu sonuçta bize metoksi grubunun değil de, naftalen halkasındaki OH grubunun yönlendirme yaptığını desteklemiştir.

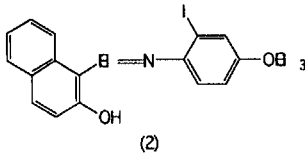
Maddenin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (Şekil 6) da <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ile uyum içinde bulunmuştur. 7 tane C; 9 tane aromatik CH; 1 tane azometin protonu; 1 tane de CH<sub>3</sub> sinyali gözlenmiştir. Bu piklerin NMR spektru-

munda bulguları hesaplanan değerlerle uyum içinde bulunmuştur. Fenil halkasındaki iyota bağlı aromatik karbon aromatik bölge spektrumunda en sağda gelmelidir. Hesaplanan değerlerden (2) için 91,8 ppm; (3) için 84,2'dir. Gözlenen  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundaki sinyal ise 97,06 ppm'dir. Bu da ürünümüzün (2) olduğunu desteklemektedir.

Geriye kalan sinyallerden C-1; C-2; C-4a; C-8a; C-1'; C-4' küçük sinyalleri sırasıyla 109,69; 165,05; 128,18; 133,29; 158,99; 142,83 ppm değerlerinde gözlenmiştir. Naftalen halkasındaki C-3; C-4; C-5; C-6; C-7; C-8 C-H karbonları ise sırasıyla 118,85; 135,89; 129,77; 123,98; 128,332 ve 128,811 ppm'de belirmiştir. Fenil halkasındaki C-3'; C-5' ve C-6', C-H sinyalleri de, 119,61; 116,1; 124,67 ppm'de gelmiştir.

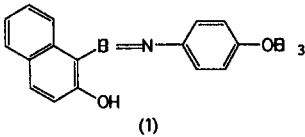
Azometin C-H karbonu ise 156,76 ppm de; metoksi metili ise 56,22 ppm'de gözlenmiştir.

Yukarıdaki spektroskopik verilerden ve kimyasal analiz sonuçlarından p-OCH<sub>3</sub> Schiff bazının (1) DMSO-I<sub>2</sub>-H<sup>+</sup> ile iyotlama reaksiyonu sonucunda oluşan iyot süstitüye bileşiğin (2) yapısında olduğu anlaşılmıştır.

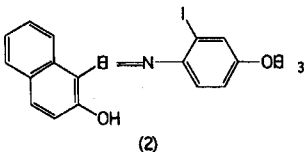


### 3. DENEL BÖLÜM

p-OCH<sub>3</sub> Schiff bazının (1) DMSO-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyonu, 100°C'de yaklaşık 14 saatlik sürede gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon İTK kontrolü yapılarak izlenmiştir. Reaksiyon ortamını pH'ı yaklaşık 5 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon ortamındaki iyodun fazlası %10'luk Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile uzaklaştırılmıştır.



Reaksiyon sonunda elde edilen ürün saflaştırılmış ve etanolde kristallendirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünün (2) nolu yapı olduğu, bir takım seri analizler sonucu anlaşılmıştır.



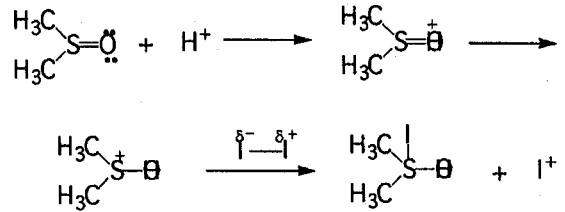
Elde edilen ürünün (2) yapısı; IR, UV,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{H}$ -NMR ve elemental analizleri ile aydınlatılmıştır.

### 4. SONUÇ

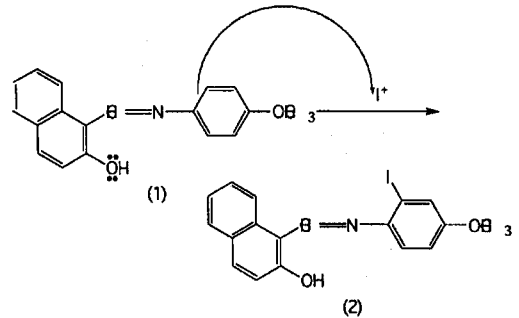
p-OCH<sub>3</sub> Naftolik Schiff bazının (1), DMSO-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyonu, 100°C'de yaklaşık 14 saatlik sürede gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonun sonucunda tek ürün (2) izole edilmiştir.

İyotlama reaksiyonunda, iyot fenil halkasındaki azometin azotuna göre (-CH=N-) orto konumunda süstitüye olmuştur. Burada yönlendirmeyi kolaylaştıran grup naftalen halkasındaki 2- konumundaki hidroksi grubudur.

İyotlama reaksiyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.



Oluşan I<sup>+</sup>, para-metoksi Schiff bazı (1) ile aşağıdaki reaksiyon gerçekleştirilmiştir.



Sentezi gerçekleştirilmiş olan bu iyotlu ürün tıpta ve biyokimyada yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Elde edilen bu maddelerin aktiviteleriyle ilgili çalışmalar yapılacaktır. Ayrıca sentez çalışmalarımız da devam etmektedir.

### KAYNAKÇA

- Boothe, R., Dial, C., Conaway, R., Pagni, R.M. ve Kabalga, G.W. (1986). *Tetrahedron Letter*. 27(20), 2207-2210.
- Fessenden, R.J. ve Fessenden, J.S. (1992). *Organic Chemistry*. Çeviri Editörü Uyar, T. Güneş Kitabevi, Ankara, s.527-538.

- Galli, C. (1991). *J. Org. Chem.* 56(10), 3238-3245.
- Ogato, Y., ve Nukajima, K. (1964). *Tetrahedron Letters.* 43-47.
- Olah, G.A., Wang, Q., Saud, F.G. ve Prakash, G.K. (1993). *J. Org. Chem.* 58(11), 3194-3195.
- Radner, F. (1998). *J. Org. Chem.* 53(15), 3548-3553.
- Solomons, T.W.G. (1996). *Fundamentals of Organic Chemistry.* John Wiley&Sons Inc., New York, s.484.



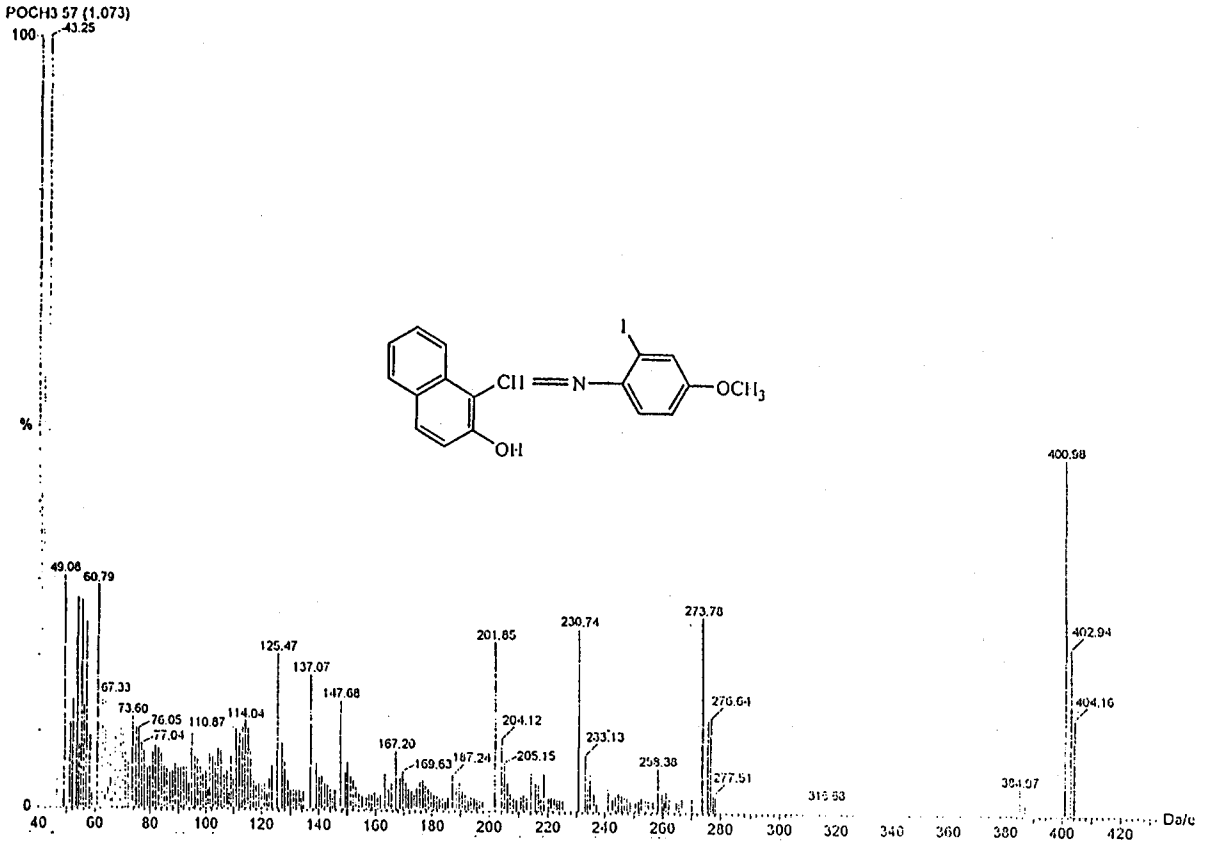
**Sevim Bilgiç**, 1947 Konya-Ereğli'de doğdu. Lisans eğitimini 1970'de, yüksek Lisansını da 1973'de ODTÜ'de tamamladı. Doktorasını 1978'de Sussex Üniversitesi'nde tamamladı. 1984'de Doçent, 1990'da Profesör oldu. Halen Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğretim üyesi olarak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



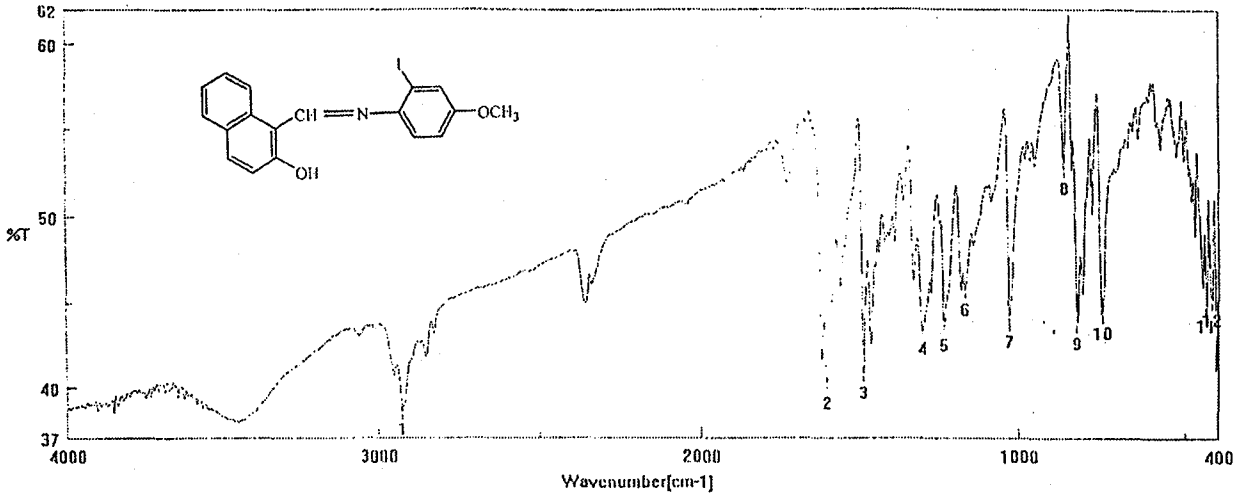
**Nimet Karakoç**, 1962 yılında Sivrihisar'da doğdu. 1984 yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü birincilikle bitirdi. 1987 yılında Yüksek Lisansını tamamlayarak Kimya Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. 1985 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1994-1995 yılında Doktora'ya başladı. 2002 yılında doktora'yı tamamladı. Halen Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır. Yabancı dili İngilizce olup, evli ve bir çocuk annesidir.



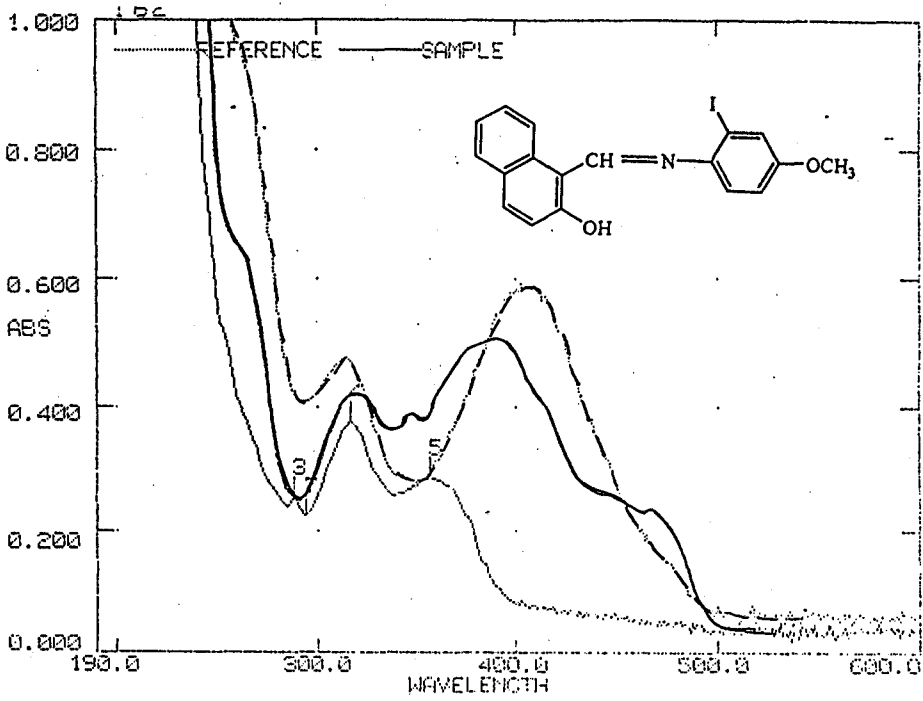
**Murat Gündüz**, 1974 yılında Eskişehir'de doğdu. İlk ve orta öğretimini aynı şehirde tamamladı. 1995 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 1999 yılında Yüksek Lisansını Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamladı. Aynı yıl Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Organik Kimya Anabilim Dalında doktora öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir. 1996 yılından bu yana Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.



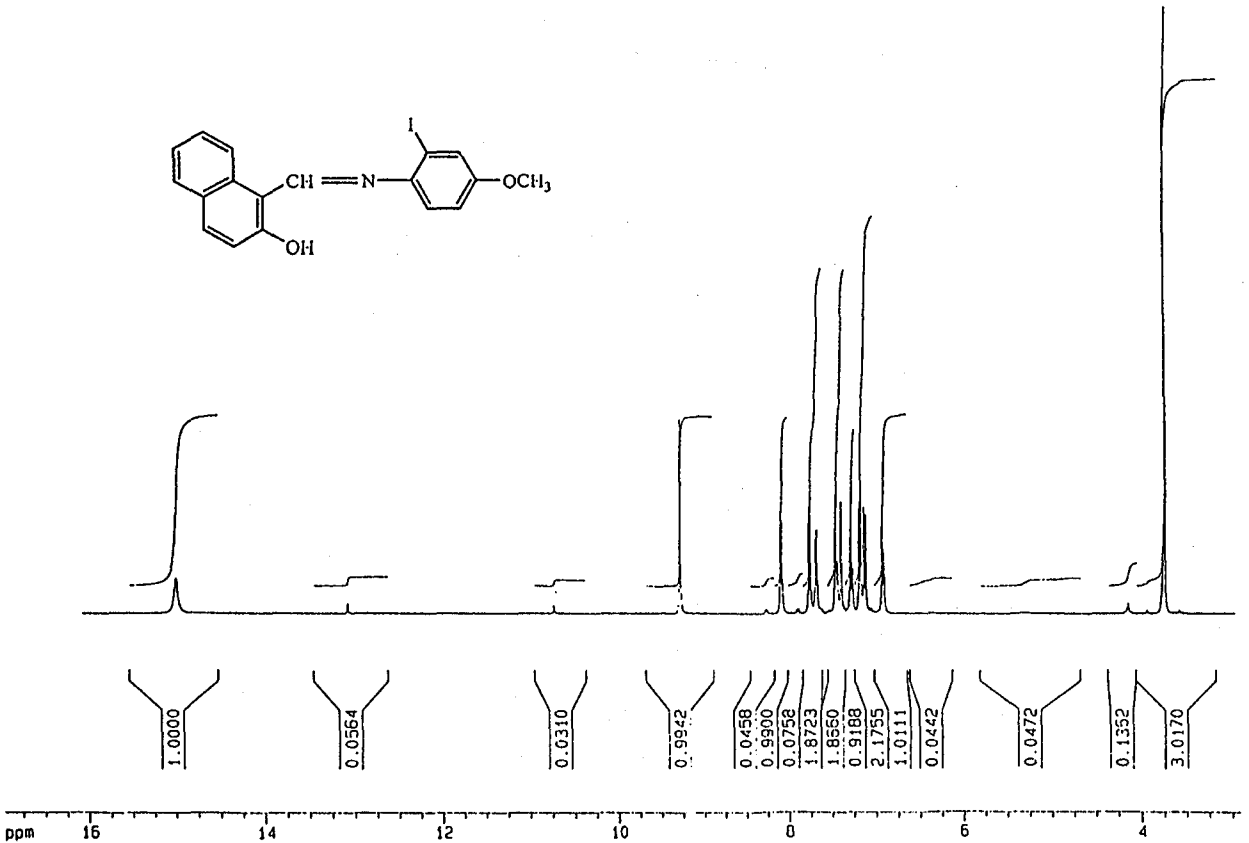
Şekil 1. 1-(N-2'-iyodo-para-metoksifeniliminometil)-2-Naftol (2)'ün Kütle Spektrumu.



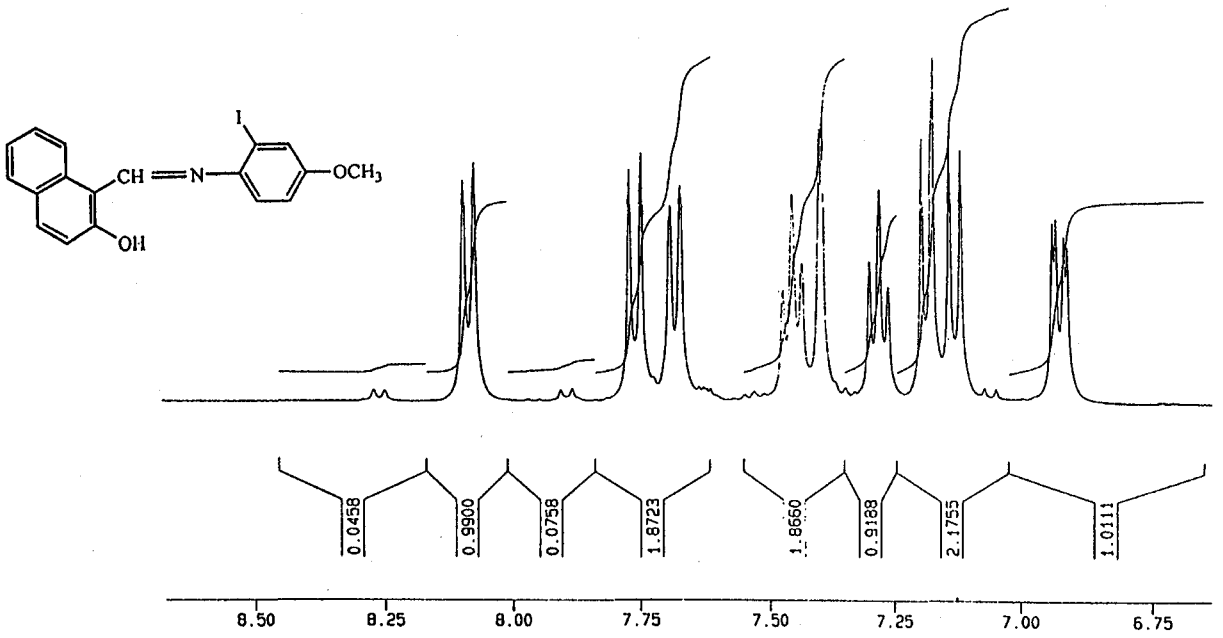
Şekil 2. 1-(N-2'-iyodo-para-metoksifeniliminometil)-2-Naftol (2)'ün IR Spektrumu (KBr).



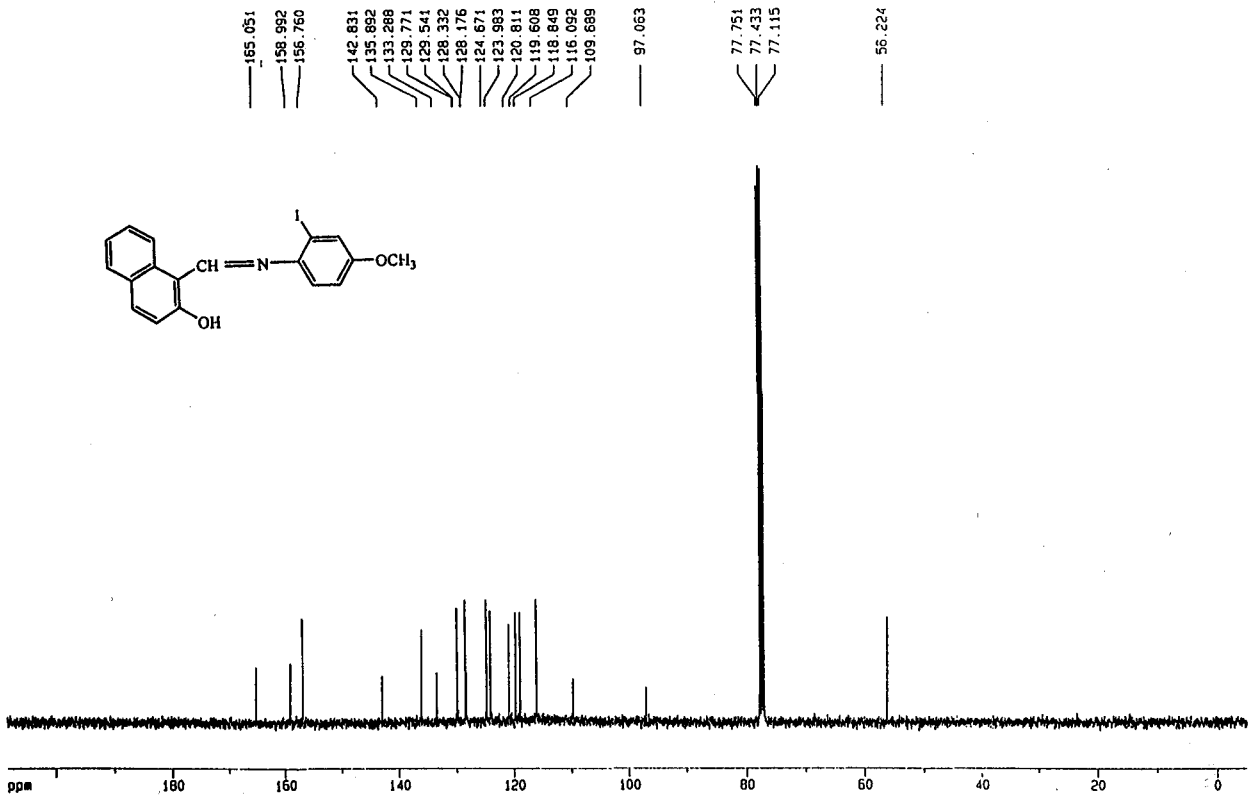
Şekil 3. 1-(N-2'-iyodo-para-metoksifeniliminometil)-2-Naftol (2)'ün UV Spektrumu (MeOH).



Şekil 4. 1-(N-2'-iyodo-para-metoksifeniliminometil)-2-Naftol (2)'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu.



Şekil 5. 1-(N-(2'-iyodo-para-metoksifeniliminometil)-2-Naftol (2)'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (Aromatik bölge genişletilmiş).



Şekil 6. 1-(N-(2'-iyodo-para-metoksifeniliminometil)-2-Naftol (2)'ün <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu.