T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI YENİ BİS-1,3-OKSAZEPİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAMZİA FARAHMAND

Tez Danışmanı
DR. ÖĞRETİM ÜYESİ ŞİRİN GÜLTEN

ÇANAKKALE – 2024

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI YENİ BİS-1,3-OKSAZEPİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAMZİA FARAHMAND

Tez Danışmanı
DR. ÖĞRETİM ÜYESİ ŞİRİN GÜLTEN

Bu çalışma, ÇOMÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2022-3988

ÇANAKKALE – 2024

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ramzia FARAHMAND tarafından Dr. Öğretim Üyesi Şirin GÜLTEN yönetiminde hazırlanan ve **26/01/2024** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**BAZI YENİ BİS-1,3-OKSAZEPİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **KİMYA Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Dr. Öğretim Üyesi Şirin GÜLTEN (Danışman)	……
Doç. Dr. Fatma AYDIN	……
Doç. Dr. Nesimi ULUDAĞ	…….

Tez No :10608589

Tez Savunma Tarihi : 26/01/2024

……

Prof. Dr. Ahmet Evren ERGİNAL

Enstitü Müdürü

../../2024

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Ramzia FARAHMAND

26/01/2024

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğretim Üyesi Şirin GÜLTEN'e çalışmam süresince yanımda olan ve hayatımın her evresinde bana destek olan rahmetli babam Ewaz Farahmand ve diğer aile bireylerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ramzia FARAHMAND

Çanakkale, Ocak 2024

ÖZET

BAZI YENİ BİS-1,3-OKSAZEPİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Ramzia FARAHMAND

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Şirin GÜLTEN

26/01/2024, 139

Bu çalışma, bis-Schiff bazlarından yeni bis-1,3-oksazepinlerin sentezini ve onların spektroskopik analizlerle molekül yapılarının belirlenmesini içermektedir. Çalışmanın ilk kısmında 21 adet bis-Schiff bazı, aromatik bis-diaminlerin (4,4'-diaminodifenileter **95**, 4,4'-diaminobibenzil **109** ve 4,4'-diaminodifenilsülfon **117**), aromatik aldehitlerle (benzaldehit **51**, salisil aldehit **97**, 4-(dietilamino)salisilaldehit **99**, 5-bromovanilin **101**, 4-benziloksibenzaldehit **103**, 2-tiyofenkarbaldehit **105** ve 5-metiltiyofenkarbaldehit **107**) kondenzasyon reaksiyonuyla asit katalizörlü ve katalizörsüz ortamda sentezlenmiştir. İkinci kısımda ise sentezlenen bis-Schiff bazlarının, halkalı anhidritlerle (maleik anhidrit, ftalik anhidrit ve süksinik anhidrit) [2+5] siklokatılma reaksiyonuyla 44 adet bis-1,3-oksazepin (**125-169**) türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen bis-Schiff bazları ve bis-1,3-oksazepinlerin molekül yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik analizleriyle aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bis-Schiff bazı, Bis-1,3-oksazepin, Kondenzasyon reaksiyonu, [2+5] Siklokatılma reaksiyonu

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL ELUCIDIATION OF SOME NEW BIS-1,3-OXAZEPINE DERIVATIVES

Ramzia FARAHMAND

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Chemistry

Advisor Asst. Prof. Dr. Şirin GÜLTEN

01/26/2024, 139

This study includes the synthesis of new bis-1,3-oxazepines from bis-Schiff bases and the determination of their molecular structures by spectroscopic analysis. In the first part of the study, 21 bis-Schiff bases were synthesized by the condensation reaction of aromatic bis-diamines (4,4'-diaminodiphenyl ether **95**, 4,4'-diaminobibenzyl **109** and 4,4'-diaminodiphenylsulfone **117**) with aromatic aldehydes (benzaldehyde **51**, salicylaldehyde **97**, 4-(diethylamino)salicylaldehyde **99**, 5-bromovanillin **107**, 4-benzyloxy benzaldehyde **103**, 2-thiophencarbaldehyde **105** and 5-methylthiophenecarbaldehyde **107**) in an acid-catalyzed and catalyst-free environment. In the second part, 44 new bis-1,3-oxazepine derivatives (**125-169**) have been synthesized by [2+5] cycloaddition reaction of bis-Schiff bases with cyclic anhydrides. The molecular structures of the bis-Schiff bases and bis-1,3-oxazepines were characterized by using FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spectroscopic analysis.

Keywords: Bis-Schiff bases, Bis-1,3-oxazepine, Condensation reaction, [2+5] Cycloaddition reaction

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI…….. i
ETİK BEYAN……..... ii
TEŞEKKÜR…… iii
ÖZET…….. iv
ABSTRACT…… v
İÇİNDEKİLER……..…….... vi
SİMGELER ve KISALTMALAR……..... xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ……..... xvi
TABLOLAR DİZİNİ……..…… xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ……..……...……..…….……. xviii

BİRİNCİ BÖLÜM
GİRİŞ

1.1. Oksazepin Türevleri…….. ..……..... 1
1.1.1. Oksazepin Türevlerinin Önemi……..…... 1
1.1.2. Oksazepin Türevlerinin Sentezi……..…….. 3
1,4-Oksazepin Türevlerinin Sentezi…….…….... 3
1,3-Oksazepin Türevlerinin Sentezi……..... 4
Dibenzoksazepin Türevlerinin Sentezi……..……... 6
1.1.3. Oksazepin Türevlerinin Biyolojik Etkinlikleri……..……... 7
Antidepresan Etki…….…….... 7
Antibakteriyel Etki……..……..…… 8
Antifungal Etki…….....…… 9
Antimikrobiyal Etki……..… 9
Antitümör Etki……..… 9
Antimalaryal Etki……..……... 10
1.1.4. Bis-Oksazepin Türevleri ve Önemi……..… 10
1.2. Schiff Bazları…….....……..…….. 13
1.2.1. Schiff Bazlarının Özellikleri……....……..….. 14
Schiff Bazlarında Tautomerizm……..……..…… 14
Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı Oluşumu……..…..…. 15

1.2.2. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri……..…….. 16
Aldehit veya Ketonların Birincil Aminlerle Reaksiyonu…….…..... 16
Aerobik Oksidatif Sentez……..…… 17
Aromatik Nitrillerin İndirgenmesi Yöntemi……..…..…... 18
Karbonil Bileşikleri ve Amonyak ile Schiff Bazı Sentezi…… 18
1.2.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları……..…….. 19
Kompleks Oluşturma Reaksiyonu……..……..…… 19
Schiff Bazlarının Polimerleşme Reaksiyonu…….....……... 20
Schiff Bazlarının Halkalaşma Reaksiyonu……..……..…… 20
Schiff Bazlarıyla Tuz Oluşturma Reaksiyonu……..……. 21
Schiff Bazlarının HCN ile Reaksiyonu……..……..…… 21
Schiff Bazlarının Hidroliz Reaksiyonu……..……... 22
1.2.3. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri ve Kullanım Alanları……..

İKİNCİ BÖLÜM
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 25

2.1. Bis-Schiff bazları ve Bis-1,3-oksazepin Sentezi ……....……..... 25

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
MATERYAL YÖNTEM 35

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar……..……..... 35
3.1.1. Kullanılan Çözücüler ..……..……..……..……... 35
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar……..….... 36
3.1.3. Kullanılan Cihazlar……..…. 36
3.2. Deneylerde Kullanılan Yöntemler…….……..... 36
3.2.1. Bis-Schiff Bazları Sentezi……..….... 37
3.2.2. Bis-1,3-oksazepin Türevlerinin Sentezi……..... 59

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI 92

4.1. Bis-Schiff Bazları ve Bis-1,3-oksazepinler……...……..……..... 92
4.1.1. Bis-Schiff Bazları Sentezi..……..……..... 94

Eter Köprülü Bis-Schiff Bazlarının Sentezi…… 94
Etil Köprülü Bis-Schiff Bazlarının Sentezi……. 99
Sülfo Köprülü Bis-Schiff Bazlarının Sentezi…….. 104
4.1.2 Bis-1,3-okazepin Türevlerinin Sentezi……..... 110

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ ve ÖNERİLER 118

KAYNAKÇA ..……..... 133
EKLER …….……..... I
Ek-1a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın IR Spektrumu..... I
Ek-1b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın ^{1}H-NMR Spektrum I
Ek-1b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın Genişletilmiş ^{1}H-NMR S pektrumu (8,50-7,00 ppm)……..……..... II
Ek-1c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın ^{13}C-NMR Spektrumu..... II
Ek-1c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (160-70 ppm) ……..……... III
Ek-2a. 2,2'-(1E, 1E')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ililden))bis (metan-1-il-1-iliden)difenol 98'in IR Spektrumu……..……. III
Ek-2b. 2,2'-(1E, 1E')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ililden))bis (metan-1-il -1-iliden)difenol 98'in ^{1}H-NMR Spektrumu……..……..... IV
Ek-2b'. 2,2'-(1E, 1E')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ililden))bis(metan-1-il-1-iliden)difenol 98'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (13,50-6,50 ppm)….. IV
Ek-3a. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z)-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ilide))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dimetilamino)fenol) 100'ün IR Spektrumu……..... V
Ek-3b. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ilide))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dimetilamino)fenol)100'ün^{1}H-NMR Spektrumu…… V
Ek-3c. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ilide))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dimetilamino)fenol)100'ün^{13}C-NMRSpektrumu…… VI
Ek-3c'. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ilide))bis (metan-1-il- 1-iliden)bis(3-(dimetilamino)fenol) 100'ün Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (170-10 ppm)….……..……..…….. VI
Ek-4. 4,4'-(1E, 1'E)-4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(2-bromo-6-metoksifenol) 102'nin IR Spektrumu…….……... VII
Ek-5. (1E, 1'E)-4,4'-Oksibis(N-(4-benziloksi)benziliden)anilin 104'ün IR Spektrumu…...…… VII
Ek-6a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın IR Spektrumu…..……. VII

Ek-6b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın ^{1}H-NMR Spektrumu……... VIII

Ek-6b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,58-7,00 ppm)…..……. VIII

Ek-6c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın ^{13}C-NMR Spektrumu……..…… IX

Ek-6c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (155,81-75 ppm)……..……..…… IX

Ek-7a. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in IR Spektrumu……..……... X

Ek-7b. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in ^{1}H-NMR Spektrumu.…… X

Ek-7b'. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,47-2,48 ppm)……... XI

Ek-7c. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in ^{13}C-NMR Spektrumu……..……..…… XI

Ek-7c'. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (155,63-16,08 ppm)……..……. XII

Ek-8a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun IR Spektrumu…….. XII

Ek-8b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun ^{1}H-NMR Spektrumu XIII

Ek-8b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,47-2,6 ppm)……..…….. XIII

Ek-8c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun ^{13}C-NMR Spektrumu…..……. XIV

Ek-8c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (160,11-35 ppm)…….……..……... XIV

Ek-9a. (NE, N'E)-Disalisilliden-4,4'-diaminobibenzil 111'in IR Spektrumu…….. XV

Ek-9b. (NE, N'E)-Disalisilliden-4,4'-diaminobibenzil 111'in ^{1}H-NMR Spektrumu... XV

Ek-9b'. (NE, N'E)-Disalisilliden-4,4'-diaminobibenzil 111'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (13,5-2,97 ppm)……..... XVI

Ek-10a. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden)bis(metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'ninIR Spektrumu…….. XVI

Ek-10b. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden)bis(metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……... XVII

Ek-10b'. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'nin Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (14,00-1,17 ppm)…….……. XVII

Ek-10c. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden) bis(mtan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'nin ^{13}C-NMR Spektrumu …… XVIII

Ek-10c'. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'nin Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (164,57-10 ppm)…….……..... XVIII

Ek-11. 4,4'-(1E, 1'E)-(4,4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1il-1-iliden)bis (metan-1-il-1-iliden)bis(2-bromo-6-metoksifenol) 113'ün IR Spektrumu ……. XIX

Ek-12. (NE, N'E)-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(4-(benziloksi)benziliden)anilin 114'ün IR Spektrumu…….....……... XIX

Ek-13a. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in IR Spektrumu…….…. XX

Ek-13b. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in ^{1}H-NMR Spektrumu…….... XX

Ek-13b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,6-2,6 ppm)……..…… XXI

Ek-13c. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in ^{13}C-NMR Spektrumu…….……. XXI

Ek-13c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (152,74-35 ppm)……..…….... XXII

Ek-14a. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2 il) metilen) anilin) 116'nın IR Spektrumu……..…….. XXII

Ek-14b. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2-il) metilen) anilin) 116'nın ^{1}H-NMR Spektrumu…….…… XXIII

Ek-14b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2-il) metilen) anilin) 116'nın Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,60-2,40 ppm)……..…… XXIII

Ek-14c. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 116'nın ^{13}C-NMR Spektrumu……..……..……. XXIV

Ek-14c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen) anilin) 116'nın Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (152,77-10 ppm)……..….. XXIV

Ek-15a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin)118'in IR Spektrumu..... XXIV

Ek-15b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) 118'in ^{1}H-NMR Spektrumu……..……. XXV

Ek-15b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) 118'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (9-6 ppm)……..... XXVI

Ek-15c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) 118'in ^{13}C-NMR Spektrumu……..…… XXVI

Ek-15c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) 118'in Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (165-40 ppm)……...…….…….... XXVII

Ek-16a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Di(salisilden)difenilsülfon 119'un IR Spektrumu ……..…. XXVII

Ek-16b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Di(salisilden)difenilsülfon 119'un ^{1}H-NMR Spektrumu.… XXVIII

Ek-16b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Di(salisilden)difenilsülfon 119'un Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (12,60-6,80 ppm)……..... XXVIII

Ek-17a. 6,6'-((1E,Z, 1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin IR Spektrumu …..…… XXIX

Ek-17b. 6,6'-((1E,Z, 1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin ^{1}H-NMRSpektrumu …..….. XXIX

Ek-17b'. 6,6'-((1E,Z, 1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (3,50-1,0 ppm)……..……..……..…… XXX

Ek-17c. 6,6'-((1E,Z, 1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin ^{13}C-NMR Spektrumu ….…. XXX

Ek-17c'. 6,6'-((1E,Z, 1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (164,06-13,06 ppm)……..……..... XXXI

Ek-18. 4,4'-(1E, 1'E)-(4,4'-Sülfonilbis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-iliden))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(2-bromo-6-metoksifenol) 121'in IRSpektrumu. XXXI

Ek-19a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin IR Spektrumu……..……..….. XXXII

Ek-19b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..…… XXXII

Ek-19b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (9,2-4,8 ppm)……..... XXXIII

Ek-19c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin ^{13}C-NMR Spektrumu…….…….....….. XXXIII

Ek-19c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (165-40 ppm)……..…… XXXIV

Ek-20a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün IR Spektrumu…….…….. XXXIV

Ek-20b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün ^{1}H-NMR Spektrumu……... XXXV

Ek-20b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,8-6,58 ppm)…….…… XXXV

Ek-20c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün ^{13}C-NMR Spektrumu…...…….……... XXXVI

Ek-20c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (165-40 ppm)……..……... XXXVI

Ek-21a. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün IR Spektrumu……..……..... XXXVII

Ek-21b. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün ^{1}H-NMR Spektrumu……...……. XXXVII

Ek-21b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (9,2-5,6 ppm)……..…… XXXVIII

Ek-21c. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün ^{13}C-NMR Spektrumu……..… XXXVIII

Ek-21c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (60-10 ppm)……..……. XXXIX

Ek-22a. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-fenil-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 125'in IR Spektrumu……..... XXXIX

Ek-22b. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-fenil-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 125'in ^{1}H-NMR Spektrumu……. XL

Ek-23a. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 126'nın IR Spektrumu…….……..……. XL

Ek-23b. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 126'nın ^{1}H-NMR Spektrumu…….. XLI

Ek-24. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-1,3-oksazepan-4,7-dien) 127'nin IR Spektrumu……...… XLI

Ek-25a. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 128'in IR Spektrumu……..…… XLII

Ek-25b. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e] [1,3]oksazepin-1,5-dien) 128'in ^{1}H-NMR Spektrumu……..…….……. XLII

Ek-25b'. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e] [1,3]oksazepin-1,5-dien) 128'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (10,50-7,00 ppm)…..…….. XLIII

Ek-26a. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 129'un IR Spektrumu……..…… XLIII

Ek-26b. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 129'un ^{1}H-NMR Spektrumu……..……...….. XLIV

Ek-27. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 131'in IR Spektrumu……..……... XLIV

Ek-28a. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 132'nin IR Spektrumu……..……... XLV

Ek-28b. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 132'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..……...…. XLV

Ek-29. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-1,3-oksazepan-4,7-dien) 133'ün IR Spektrumu……..…..…….. XLVI

Ek-30. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 134'ün IR Spektrumu……..…….. XLVI

Ek-31. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 135'in IR Spektrumu……..……. XLVII

Ek-32. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-1,3-oksazepan-4,7-dien) 136'nın IR Spektrumu……...……. XLVII

Ek-33. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(benziloksi)fenil)-3,4-dihidrobenzo [e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 137'nin IR Spektrumu……..…….. XLVIII

Ek-34. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin -4,7-dien) 138'in IR Spektrumu……..……..…… XLVIII

Ek-35. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 139'un IR Spektrumu……..……...…… XLIX

Ek-36. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(tiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 140'ın IR Spektrumu…… XLIX

Ek-37. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-yl)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 141'in IR Spektrumu……... L

Ek-38. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 142'nin IR Spektrumu……..……..……. L

Ek-39. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(5-metiltiyofen-2-yl)-3,4-dihidrobenzo[e] [1,3]oksazepin-1,5-dien) 143'ün IR Spektrumu……..……... LI

Ek-40. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 144'ün IR Spektrumu……..……... LI

Ek-41. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 145'in IR Spektrumu……..…… LII

Ek-42. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-fenil-3,4-dihidrobenz[e][1,3] oksazepin -1,5-dien) 146'nın IR Spektrumu……..……. LII

Ek-43. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 147'nin IR Spektrumu……. LIII

Ek-44. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-1,3-oksizepan-4,7-dien) 148'in IR Spektrumu……..…… LIII

Ek-45. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 149'un IR Spektrumu……..……..……. LIV

Ek-46. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 150'nin IR Spektrumu…..……..……..……. LIV

Ek-47. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 151'in IR Spektrumu……..…..…. LV

Ek-48. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 152'nin IR Spektrumu ……..……..... LV

Ek-49. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 153'ün IR Spektrumu…… LVI

Ek-50. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-1,3-oksazepan-4,7-dien) 154'ün IR Spektrumu……..…… LVI

Ek-51. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 155'in IR Spektrumu… LVII

Ek-52. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 156'nın IR Spektrumu…….. LVII

Ek-53. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(benziloksi)fenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 157'nin IR Spektrumu..……..…….. LVIII

Ek-54. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 158'in IR Spektrumu……..……..……. LVIII

Ek-55. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 159'un IR Spektrumu……..…..…….. LIX

Ek-56. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(tiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 160'ın IR Spektrumu…….…….. LIX

Ek-57. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 161'in IR Spektrumu…….. LX

Ek-58. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 162'nin IR Spektrumu…….……... LX

Ek-59. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(5-metiltiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 163'ün IR Spektrumu…….…….…..... LXI

Ek-60. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 164'ün IR Spektrumu……..…..……... LXI

Ek-61. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 165'in IR Spektrumu……..…… LXII

Ek-62. 3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 166'nın IR Spektrumu……..…….. LXII

Ek-63. 3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 167'nin IR Spektrumu…..……. LXIII

Ek-64. 3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 168'in IR Spektrumu……..……..... LXIII

Ek-65. 3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 169'un IR Spektrumu……..……... LXIV

SİMGELER ve KISALTMALAR

Ac	Asetil
Bn	Benzil
Bu	Bütil
^{13}C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
ç	Çoklu
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
E.N.	Erime Noktası
EtOH	Etil Alkol
EtOAc	Etil Asetat
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi Spektrometresi
g	Gram
Hz	Hertz
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
i	İkili Pik
ii	İkilinin İkilisi Pik
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
Me	Metil
m	Meta
mL	Mililitre
n	Normal
o	Orto
o.s.	Oda Sıcaklığı
p	Para
Ph	Fenil
R_f	Alıkonma zamanı
Sa.	Saat
t	Tekli
THF	Tetrahidrofuran
Ts	Tosil

ü	Üçlü
üi	Üçlünün İkilisi

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 1	Deneylerde kullanılan kimyasallar	35
Çizelge 2	Eter köprülü bis-Schiff bazlarının reaksiyon şartları ve fiziksel özellikleri	94
Çizelge 3	Etil köprülü bis-Schiff bazlarının reaksiyon şartları ve fiziksel özellikleri	99
Çizelge 4	Sülfo köprülü bis-Schiff bazlarının reaksiyon şartları fiziksel özellikleri	105
Çizelge 5	Bis-1,3-oksazepin türevlerinin reaksiyon şartları ve fiziksel özellikleri	112
Çizelge 6	Sentezlenen Bis-Schiff bazları	118
Çizelge 7	Sentezlenen bis-1,3-oksazepin türevleri	123

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Bis Schiff bazları 62a-d ve bis-1,3-oksazepin türevi 63a-d'nin fiziksel özellikleri	25
Tablo 2	Bis Schiff bazları 64a-d ve bis-1,3-oksazepin türevi 65a, b ve 66c, d'nin fiziksel özellikleri	26
Tablo 3	Bis-azo-1,3-oksazepin-4,7-dien 70a-d'nin fiziksel özellikleri	27
Tablo 4	Bis-1,3-oksazepin-4,7-dien 72a-e'nin fiziksel özellikleri	28
Tablo 5	Bis-1,3-okazepin-4,7-dien 74 ve 75'in fiziksel özellikleri	29
Tablo 6	Bis-1,3- oksazepin 78a-h'nin fiziksel özellikleri	30
Tablo 7	Bis-Schiff bazı 81 ve bis-1,3-oksazepin 82'nin fiziksel özellikleri	31
Tablo 8	Bis-Schiff bazları 87a-c ve bis-1,3-oksazepin 88a-c'in fiziksel özellikleri	32
Tablo 9	Bis-Schiff bazları 90a, b ve bis-1,3-oksazepin 91a, b'nin fiziksel özellikleri	33
Tablo 10	Bis-Schiff bazı 93a-d ve bis-1,3-oksazepin 94a-d'nin fiziksel özellikleri	34

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	1,2-Oksazepin (I), 1,3-oksazepin (II) ve 1,4-oksazepin (III) molekülerinin yapı formülleri	1
Şekil 2	Dibenzoksazepin bileşiğinin molekül yapısı	2
Şekil 3	Loksapin molekülünün yapı formülü	2
Şekil 4	Biyolojik aktiviteye sahip dibenzoksazepin türevleri	2
Şekil 5	Kalsiyum kanal antagonisti ve PGE_2 antagonisti olarak kullanılan dibenzoksazepin türevleri	3
Şekil 6	Bakır kompleksi katalizli 1,4-oksazepin 3'ün sentezi	3
Şekil 7	2,3-Dihidro-1,4-oksazepin 7'nin sentezi	4
Şekil 8	Grignard reaksiyonuyla 1,4-oksazepin 10'un sentezi	4
Şekil 9	1,3-Oksazepin türevleri 14a, b ve 15a, b'nin sentezleri	5
Şekil 10	Mikrodalga yöntemiyle 1,3-oksazepin 17a-d'nin sentezi	5
Şekil 11	1,3-Oksazepin 19'un trietilamin katalizli sentezi	5
Şekil 12	3-Nitrobenzo [*b,f*][1,4] oksazepin-11(OH)-on 23'ün sentezi	6
Şekil 13	Benzo[*f*]nafto[2,3-*b*][1,4]oksazepin-2,3-dikarbonitril 26'nın sentezi	6
Şekil 14	Dibenzo[*b,f*][1,4]oksazepin 30'un sentezi	7
Şekil 15	Ugi üç bileşenli tek kap yöntemiyle oksazepin 34'ün sentezi	7
Şekil 16	Nitroksazepin bileşiğinin molekül yapısı	8
Şekil 17	Amoksapin bileşiğinin molekül yapısı	8
Şekil 18	Antibakteriyel etki gösteren 1,3-oksazepin türevi 35 ve 36'nın molekül yapıları	8
Şekil 19	Antifungal etkinliğe sahip tetrakloro-1,3-oksazepin 37 ve 38'in molekül yapıları	9
Şekil 20	Antimikrobiyal etkinliğe sahip 1,3-oksazepin türevleri 39 ve 40'ın molekül yapıları	9

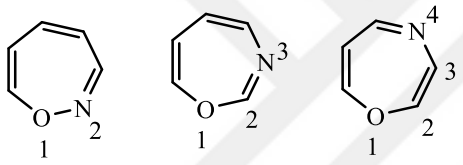
Şekil 21	Antitümör etkiye sahip 1,3-oksazepin türevleri 41 ve 42'nin molekül yapıları	10
Şekil 22	Antimalaryal aktiviteye sahip 1,3-oksazepin türevi 43'ün molekül yapısı	10
Şekil 23	Azabis -1,3-oksazepin türevi 44'ün molekül yapısı	11
Şekil 24	Anti-schistocerca Gregaria aktivite gösteren azabis-1,3-oksazepin türevi 45'in molekül yapısı	11
Şekil 25	Antibakteriyel ve antifungal aktiviteye sahip bis-1,3-oksazepin türevleri 46 ve 47'nin molekül yapıları	12
Şekil 26	Bis-1,4-oksazepin türevi 48'in molekül yapısı	12
Şekil 27	Antimikrobiyel etki gösteren bis-1,3-oksazepin türevi 49'un molekül yapısı	12
Şekil 28	Schiff bazı sentezinin genel gösterimi	13
Şekil 29	Katalizörsüz ve asit katalizörlü ortamda Schiff bazı sentezinin mekanizmaları	14
Şekil 30	β Konumunda hidroksi grubu içeren α naftil imin türevi Schiff bazında tautomerizm	15
Şekil 31	Schiff bazlarında fenol-imin, keto-imin ve piridoksal-5-fosfatın imin türevinin tautomerizmi	15
Şekil 32	β Konumunda hidroksi grubu içeren α naftil imin türevi Schiff bazında hidrojen bağı oluşumu	16
Şekil 33	Schiff bazı 52'nin sentezi	17
Şekil 34	Schiff bazı 55'in aerobik oksidatif yöntemle sentezi	17
Şekil 35	Amin oksidasyonuyla Schiff bazı 57'nin sentezi	17
Şekil 36	Benzonitril 58'in indirgenmesi ile Schiff bazı 57'nin sentez	18
Şekil 37	Amonyak ile aldehit veya ketonlardan Schiff bazı 59a-c'nin sentezi	18
Şekil 38	Schiff bazlarından kompleks oluşturma reaksiyonu	19
Şekil 39	Schiff bazı ve metal komplekslerinin sentezi	20
Şekil 40	Schiff bazının polimerleşme reaksiyonu	20
Şekil 41	Halkalaşma reaksiyonuyla oksazepin 61'in sentezi	21

Şekil 42	Schiff bazıyla tuz oluşumu	21
Şekil 43	Schiff bazlarının HCN ile reaksiyonuyla α-amino asitlerin sentezi	21
Şekil 44	Schiff bazlarının hidrolizi	22
Şekil 45	Biyolojik aktivitelere sahip Schiff bazları	23
Şekil 46	Antiviral aktiviteye sahip Schiff bazı	24
Şekil 47	Bis Schiff bazları 62a-d ve bis-1,3-oksazepin türevi 63a-d'nin sentezi	25
Şekil 48	Bis Schiff bazları 64a-d ve bis-1,3-oksazepin türevi 65a, b ve 66c, d'nin sentezi	26
Şekil 49	Bis-azo-1,3-oksazepin-4,7-dien 70a-d'nin sentezi	27
Şekil 50	Bis-1,3-oksazepin-4,7-dien 72a-e'nin sentezi	28
Şekil 51	Bis-1,3-okazepin-4,7-dien 74 ve 75'in sentezi	29
Şekil 52	Bis-1,3- oksazepin 78a-h'nin sentezi	30
Şekil 53	Bis-Schiff bazı 81 ve bis-1,3-oksazepin 82'nin sentezi	31
Şekil 54	Bis-Schiff bazları 87a-c ve bis-1,3-oksazepin 88a-c'in sentezi	32
Şekil 55	Bis-Schiff bazları 90a, b ve bis-1,3-oksazepin 91a, b'nin sentezi	33
Şekil 56	Bis-Schiff bazı 93a-d ve bis-1,3-oksazepin 94a-d'nin sentezi	33
Şekil 57	Bis-Schiff bazının genel gösterimi	92
Şekil 58	Bis-1,3-oksazepinin genel gösterimi	92
Şekil 59	Bis-Schiff bazları ve bis-1,3-oksazepin türevlerinin sentezi	93
Şekil 60	Eter köprülü bis-Schiff bazlarının genel sentezi	94
Şekil 61	Etil köprülü bis-Schiff bazlarının genel sentezi	99
Şekil 62	Sülfo köprülü bis-Schiff bazlarının genel sentezi	104
Şekil 63	Bis-Schiff bazları sentezinin mekanizması	110
Şekil 64	Bis-1,3-oksazepin türevlerinin genel sentezi	111
Şekil 65	Bis-1,3-oksazepin sentezinin mekanizması	117

BİRİNCİ BÖLÜM
GİRİŞ

1.1. Oksazepin Türevleri

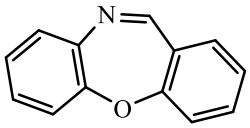
Oksazepin, yapısında birer adet azot ve oksijen atomları bulunduran yedi atomlu doymamış heterohalkalı moleküldür. Azot ve oksijen atomlarıyla beraber halkada bulanabilecek diğer fonksiyonel grupların konumlarına göre oksazepin türevlerinin çeşitliliği artmaktadır. 1,2-Oksazepin (I), 1,3-oksazepin (II) ve 1,4-oksazepin (III) hetero atomun konuma göre sınıflandırılmıştır (Şekil 1) (Ninomiya, vd., 1996). 1965 Yılında bulunan oksazepin türevleri (dibenzoksazepin) kaygı ve tansiyonla karakterize edilen psikonevrozun tedavisi amacıyla kullanılmıştır (Hamak ve Eissa, 2013).



Şekil 1. 1,2-Oksazepin (I), 1,3-oksazepin (II) ve 1,4-oksazepin (III) molekülerinin yapı formülleri

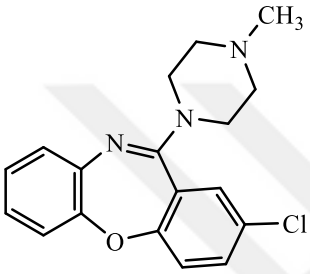
1.1.1. Oksazepin Türevlerinin Önemi

Oksazepin türevleri, tıpta özellikle ilaç tasarımında çok önemlidir. Antifungal, antidepresan, antiviral, antibakteriyel, herbisit ve pestisit gibi geniş biyolojik aktivitelere ve farmasötik uygulamalara sahiptir (Hamak ve Essah, 2013). Özellikle 1,3-oksazepinler ve 1,4-oksazepinler, antibakteriyel, antitümör, antiinflamatuar ve antidepresan aktivitelere sahiptir (Wankhade, vd., 2018). Benzoksazepinler, oksazepin halkasına bitişik benzen halkası içeren bisiklik heterohalkalı bileşiklerdir (Şekil 2) (Dikmen, 2014).



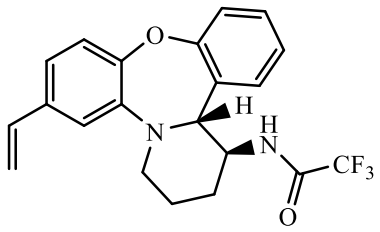
Şekil 2. Dibenzoksazepin bileşiğinin molekül yapısı

Oksazepin iskeleti içeren bazı bileşikler, birçok hastalığın tedavisinde kullanılır. Örneğin loksapin, şizofreni tedavisinde etkili bir antipsikotik ilaçtır (Şekil 3) (Chakrabarti, vd., 2007).

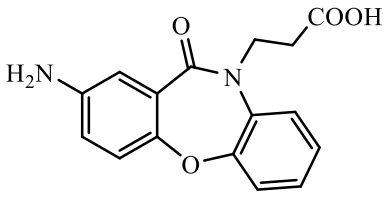


Şekil 3. Loksapin molekülünün yapı formülü

Oksazepin türevleri non-nükloezit revers transkriptaz inhibitörü (HIV-1) (Nagarajan, 1997) ve progesteron reseptör antagonisti (Dols, vd., 2008) olarak kullanılmıştır (Şekil 4).



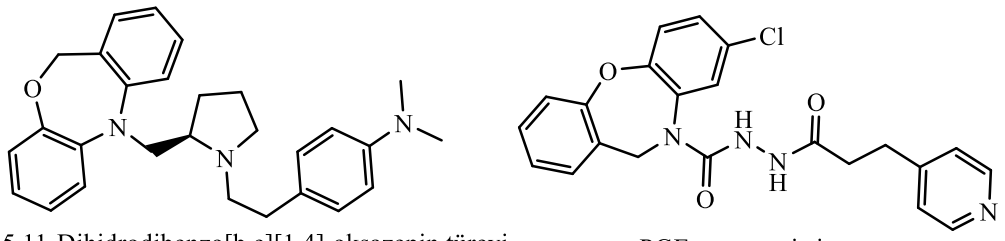
Progestron reseptör antagonisti



HIV-1 revers transkriptaz inhibitörü

Şekil 4. Biyolojik aktiviteye sahip dibenzoksazepin türevleri

Aşağıda verilen dibenzoksazepin türevleri, kalsiyum kanal antagonisti (Sakatat, vd., 2003) histamin H_4 reseptörü (Smits, vd., 2006) ve PGE_2 antagonisti (Hallinan, vd., 2001) olarak da kullanılmaktadır (Şekil 5).



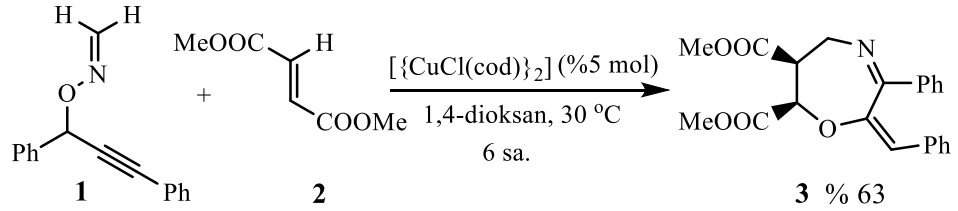
Şekil 5. Kalsiyum kanal antagonisti ve PGE_2 antagonisti olarak kullanılan dibenzoksazepin türevleri

1.1.2. Oksazepin Türevlerinin Sentezi

Oksazepin türevleri farklı sentez yöntemleriyle elde edilmiştir. Aşağıda bazı önemli sentez yöntemleri verilmiştir.

1,4-Oksazepin Türevlerinin Sentezi

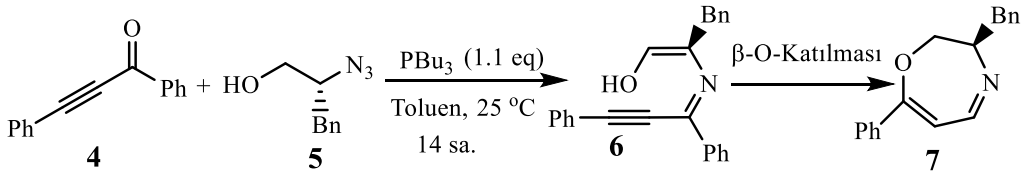
Nakumara ve arkadaşları, sübstitüe oksazepin türevi **3**'ü, O-propargil oksim **1** ve dipolarofil **2**'yi bakır kompleksi katalizörlü ortamda, 2,3-düzenlenme, [3+2]-siklokatılma ve 1,3-oksijen kayması reaksiyonlarını kullanarak sentezlemişlerdir (Şekil 6) (Nakumara, vd., 2013).



(cod): 1,5-Siklooktadien

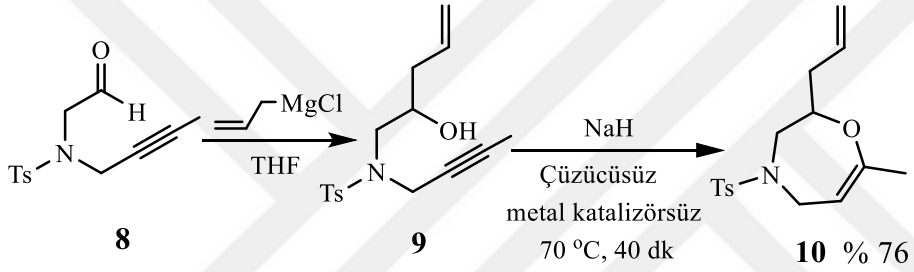
Şekil 6. Bakır kompleksi katalizli 1,4-oksazepin **3**'ün sentezi

Francois-Endelmond ve arkadaşları, inon **4** ile 2-azidoalkol **5**'in PBu_3 varlığında aza-Wittig reaksiyonuyla önce imim türevi **6**'yı ardından da molekül içi Michael tip halkalaşma tepkimesi ile 2,3-dihidro-1,4-oksazepin **7**'yi sentezlemişlerdir (Şekil 7) (Francois-Endelmond, vd., 2010).



Şekil 7. 2,3-Dihidro-1,4-oksazepin **7**'nin sentezi

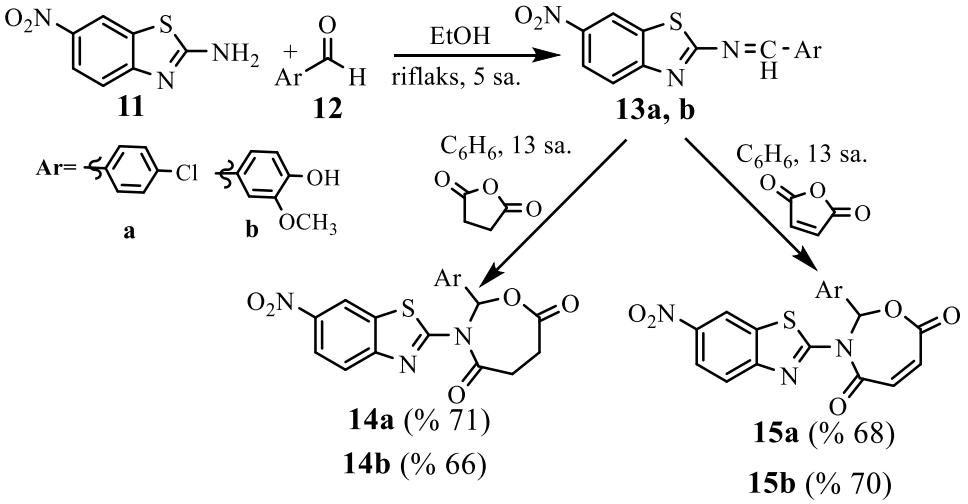
Vandavasi ve çalışma arkadaşları, önce aldehit türevi **8** ile allil magnezyum klorürün Grignard reaksiyonuyla, alkinil alkol **9**'u, ardından da çözücü kullanmadan metal katalizörsüz, bazik ortamda ekso-dig katılma reaksiyonuyla 1,4-oksazepin türevi **10**'u sentezlemişlerdir (Şekil 8) (Vandavasi, vd., 2012).



Şekil 8. Grignard reaksiyonuyla 1,4-oksazepin **10**'un sentezi

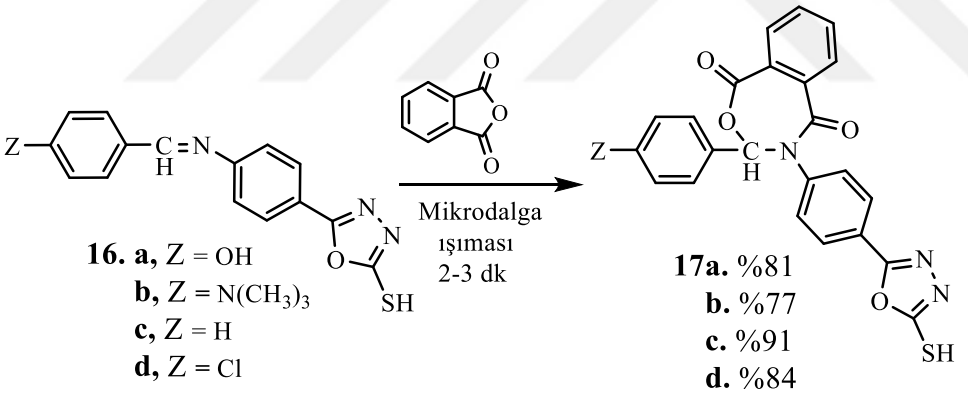
1,3-Oksazepin Türevlerinin Sentezi

Önce 6-nitrobenzotiyazo-2-amin **11** ve aromatik aldehitlerin **12a, b** reaksiyonuyla Schiff bazları **13a, b** sentezlemiş ve ardından **13a, b'nin**, benzende 13 sa. süreyle süksinik anhidrit ve maleik anhidrit içinde riflaks edilmeleriyle sırasıyla 1,3-oksazepin **14a, b** ve **15a, b** elde edilmiştir (Şekil 9) (Abbasa, vd., 2020).



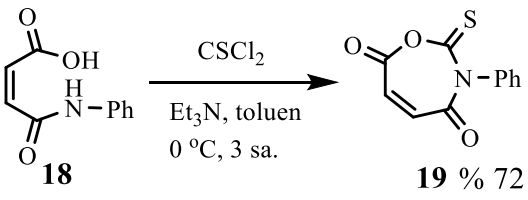
Şekil 9. 1,3-Oksazepin türevleri **14a, b** ve **15a, b**'nin sentezleri

Schiff bazları **16**'nın ve ftalik anhidrit ile 2-3 dakikalık mikrodalga ışıması reaksiyonuyla 1,3-oksazepin **17a-d** iyi verimlerle elde edilmiştir (Şekil 10) (Ahmed, vd., 2015).



Şekil 10. Mikrodalga yöntemiyle 1,3-oksazepin **17a-d**'nin sentezi

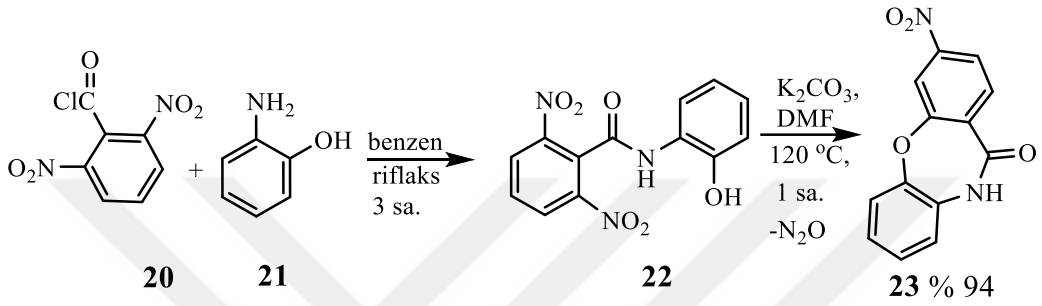
2-Tiyokso-1,3-oksazepin-4,7-dion **19** maleamik asit türevi **18**'in tiyofosgen ($CSCl_2$) ile trietilamin katalizli kondenzasyonuyla elde edilmiştir (Şekil 11) (Badru ve Singh, 2015).



Şekil 11. 1,3-Oksazepin **19**'un trietilamin katalizli sentezi

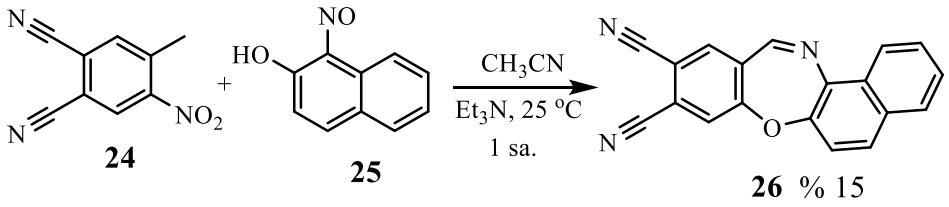
Dibenzoksazepin Türevlerinin Sentezi

Samet ve arkadaşları, önce N-(2-hidroksifenil)-2,4-nitrobenzamid **22**'i, 2,4-dinitrobenzoilklorür **20** ile 2-aminofenol **21**'in reaksiyonuyla sentezlemişler ve ardından da bazik ortamda halkalaşmasıyla 3-nitrodibenzo[*b,f*][1,4]oksazepin-11(10H)-on **23** elde edilmiştir (Şekil 12) (Samet, vd., 2006).



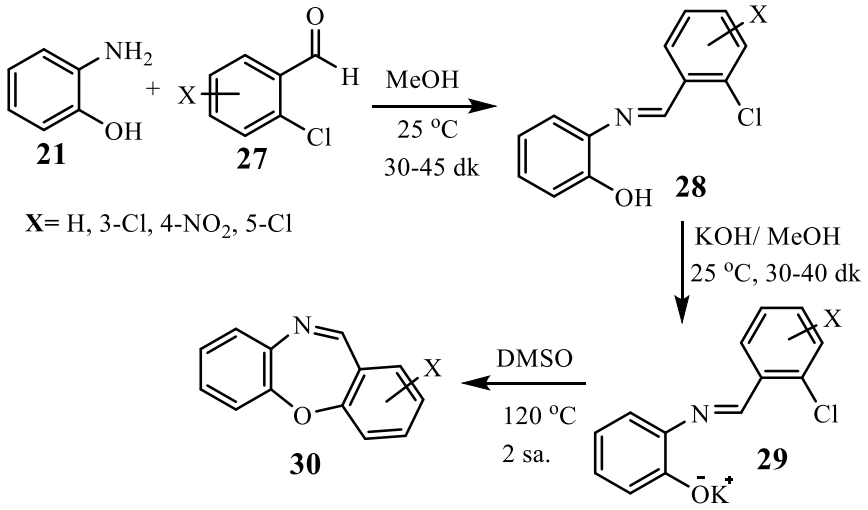
Şekil 12. 3-Nitrobenzo [*b,f*][1,4] oksazepin-11(OH)-on **23**'ün sentezi

4-Metil-5-nitroftalonitril **24** ile α-nitrozo-β-naftol **25**'in trietilamin varlığında oda sıcaklığında reaksiyonu sonucunda dikarbonitril sübstitüe dibenzoksazepin **26** elde edilmiştir (Şekil 13) (Chirkova, vd., 2015).



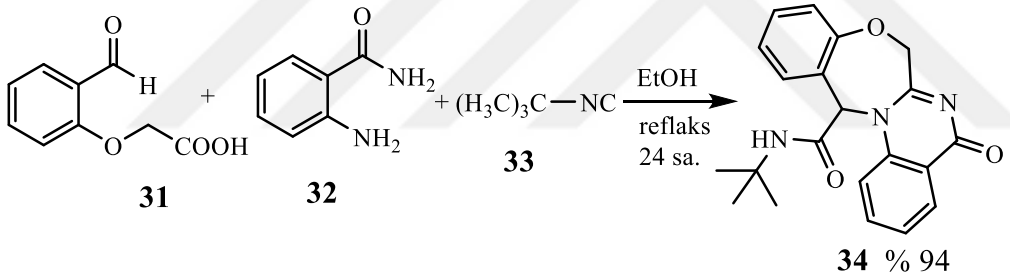
Şekil 13. Benzo[*f*]nafto[2,3-*b*][1,4]oksazepin-2,3-dikarbonitril **26**'nın sentezi

2-Aminofenol **21** ile sübstitüe 2-klorobenzaldehit **27**'nin kondenzasyon reaksiyonuyla önce imin **28** ardından KOH ile imin türevi potasyum tuzu **29** sentezlenmiştir. **29**'un DMSO çözücüsü içinde 120 °C'de 2 sa. ısıtılmasıyla gerçekleşen halkalaşma reaksiyonuyla dibenzoksazepin **30**'u iyi verimle elde edilmiştir (Şekil 14) (Zaware ve Ohlmeyer, 2014).



Şekil 14. Dibenzo[*b,f*][1,4]oksazepin **30**'un sentezi

Ugi üç bileşenli tek kap yöntemiyle 2-(2-formilfenoksi)asetik asit **31**, 2-aminobenzamit **32** ve tersiyerbütil izosiyanürün **33** reaksiyonuyla mükemmel verimle oksazepin **34** sentezlenmiştir (Şekil 15) (Shaabani, vd., 2019).

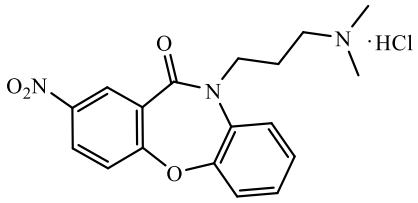


Şekil 15. Ugi üç bileşenli tek kap yöntemiyle oksazepin **34**'ün sentezi

1.1.3. Oksazepin Türevlerinin Biyolojik Etkinlikleri

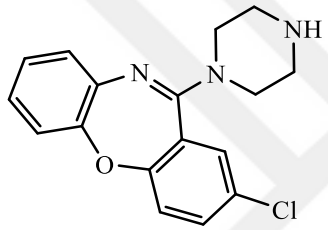
Antidepresan Etki

Dibenzo[1,4]oksazepin türevleri (Nitroksazepin) antidepresan etki göstermektedir. Nitrooksazepin Ciba-Geigy (Günümüzdeki ilaç firması Norvartis 1996 yılında Giba-Geigy ve Sandoz'un birleşmesiyle kurulmuştur) tarafından 1972 yılında Hindistan' da antidepresan ilaç olarak tanıtılmıştır (Şekil 16) (Nagarajan, 2006).



Şekil 16. Nitroksazepin bileşiğinin molekül yapısı

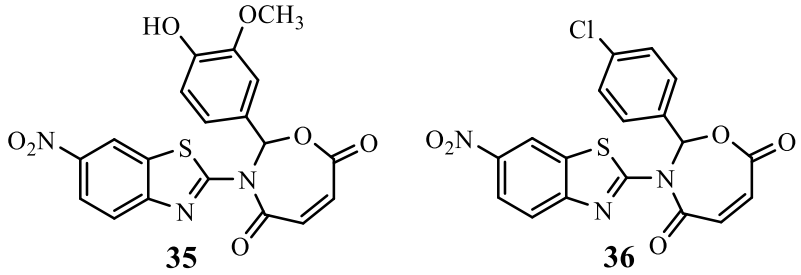
Amoksapin bir trisiklik antidepresandır ve ilk olarak 1980 yılında Amerika'da antidepresan ilaç olarak kullanılmıştır ve diğer antidepresanlardan daha hızlı etki gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 17) (Pawar, 2023). Loksapin (Şekil 3) dibenzoksazepin türevidir ve antidepresan ilaç olarak kullanılmaktadır.



Şekil 17. Amoksapin bileşiğinin molekül yapısı

Antibakteriyel Etki

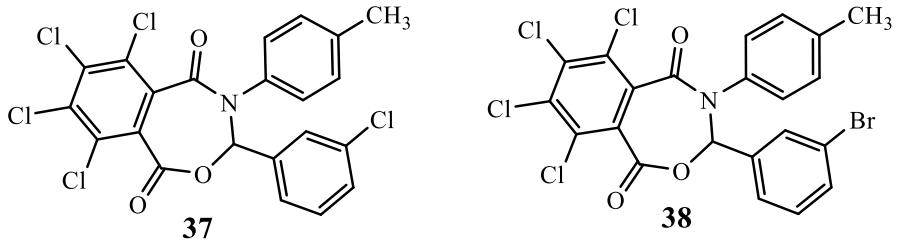
1,3-Oksazepin türevleri **35** ve **36** *Stophyl coccucusaureas, Escherichia Coli ve Klebsiell Pneumonia* karşı antibakteriyel etki göstermiştir (Şekil 18) (Abbas, vd., 2020).



Şekil 18. Antibakteriyel etki gösteren 1,3-oksazepin türevi **35** ve **36**'nın molekül yapıları

Antifungal Etki

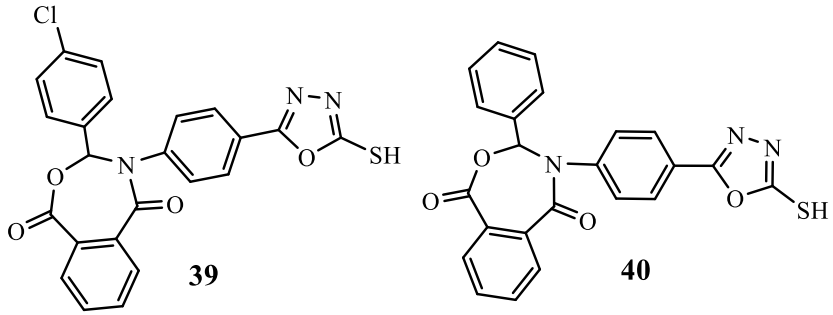
Kshash, tetrakloro-1,3-oksazepin türevleri **37** ve **38**'i sentezlemiş ve *Geotrichum spp* karşı antifungal etkinliğini incelemiştir (Şekil 19) (Kshash, 2020).



Şekil 19. Antifungal etkinliğe sahip tetrakloro-1,3-oksazepin **37** ve **38**'in molekül yapıları

Antimikrobiyal Etki

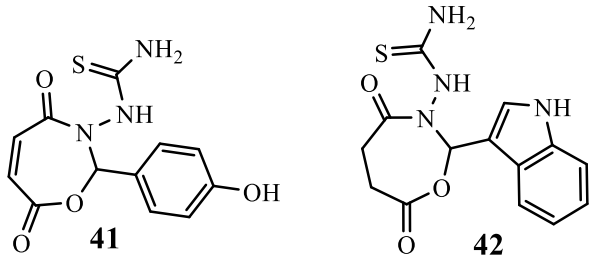
Stophyl coccucusaureas ve *Escherichia Coli* bakterilerine karşı 1,3-oksazepin türevleri antimikrobiyal etki göstermiştir (Şekil 20) (Ahmed, vd. 2015).



Şekil 20. Antimikrobiyal etkinliğe sahip 1,3-oksazepin türevleri **39** ve **40**'ın molekül yapıları

Antitümör Etki

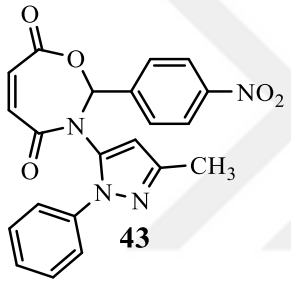
Sunil ve arkadaşları tarafından sübstitüe 1,3-oksazepin türevlerin **41** ve **42** sentezlenmiş ve antitümör etkinliği gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 21) (Sunil, vd., 2014).



Şekil 21. Antitümör etkiye sahip 1,3-oksazepin türevleri **41** ve **42**'nin molekül yapıları

Antimalaryal Etki

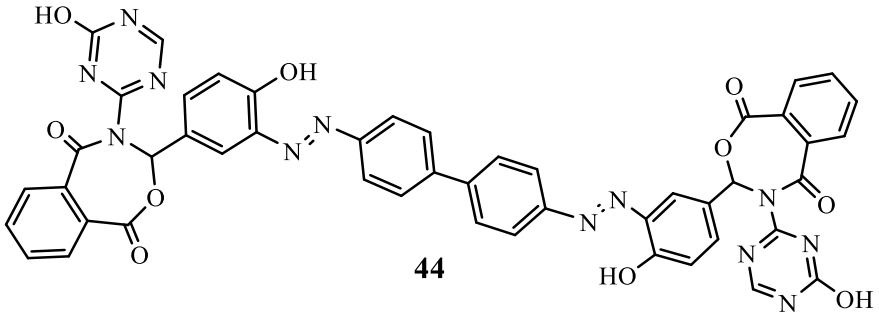
Priya, 2017 yılında yaptığı çalışmasında 1,3-oksazepin türevi **43**'ün antimalaryal etkinliği gösterdiğini rapor etmiştir (Şekil 22) (Priya, 2017).



Şekil 22. Antimalaryal aktiviteye sahip 1,3-oksazepin türevi **43**'ün molekül yapısı

1.1.4. Bis-Oksazepin Türevleri ve Önemi

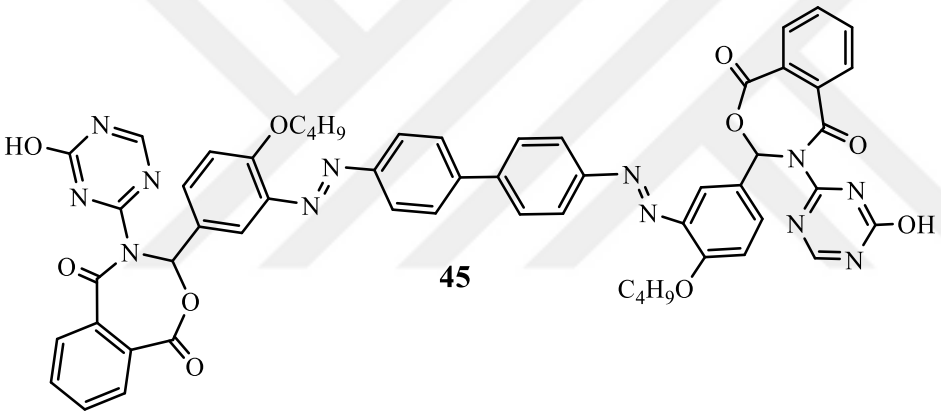
Bis-1,3-oksazepin türevleri, bis Schiff bazları ile halkalı anhidritlerin [2+5] halkalaşma reaksiyonuyla sentezlenirler. Bis-1,3-oksazepin ve bis-1,4-oksazepin türevleri biyolojik aktivitelere ve farmasötik uygulamalara sahip olduğu için araştırmacılar tarafından ilgi çekmiştir. Bis oksazepinler, antimikrobiyal, antifungal, antibakteriyel antidepresan (amoksapin) aktiviteye sahiptir. Tıbbi kullanımda, ağrı kesicilerde ve anksiyete tedavisinde geniş spektrumlu kullanım alanına sahiptir. Azabis-1,3-oksazepin türevi **44** *Escherichia Coli* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı antibakteriyel etki göstermiştir (Şekil 23) (Abbas ve Jber, 2020).



44

Şekil 23. Azabis -1,3-oksazepin türevi **44**'ün molekül yapısı

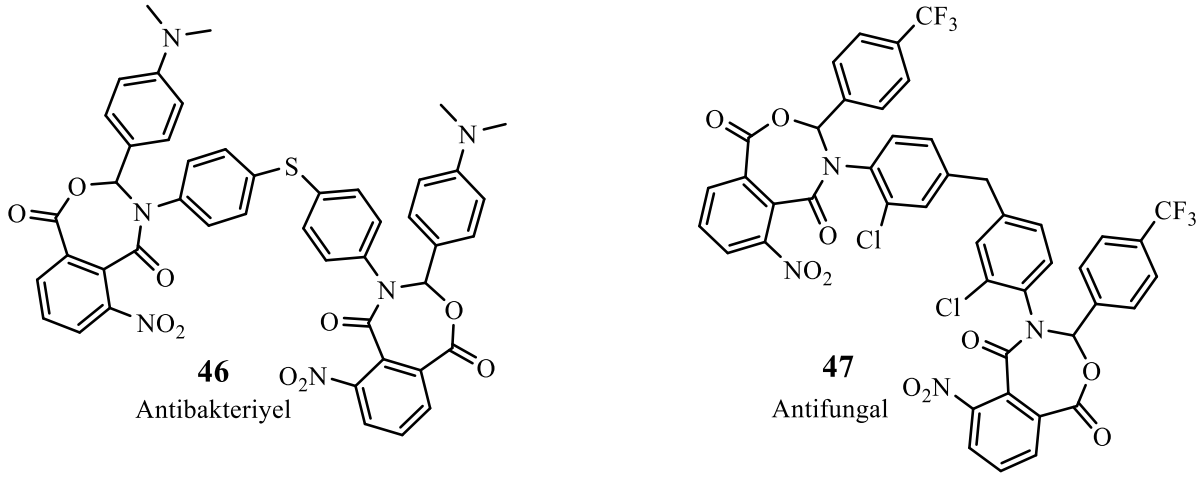
Azabis-1,3-oksazepin türevi **45**'in anti-schistocerca Gregaria aktivite gösterdiği bulunmuştur. Tarımda zararlı böcekleri yok etmek amacıyla kullanılmıştır (Şekil 24) (Abbas ve Jber. 2020).



45

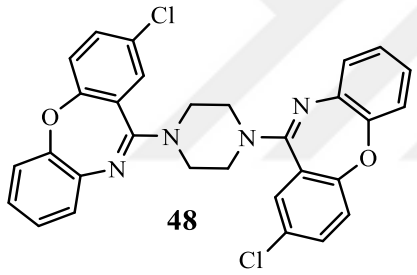
Şekil 24. Anti-schistocerca Gregaria aktivite gösteren azabis-1,3-oksazepin türevi **45**'in molekül yapısı

Bis-1,3-oksazepin türevleri **46** ve **47** *Geotrichum spp., Escherichia Coli, Staphylococcus aureus* ve *Klebsiella spp.*, karşı antifungal ve antibakteriyel etki göstermiştir (Şekil 25) (Muslim ve Saleh, 2018).



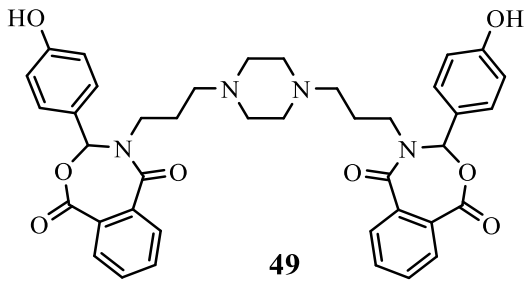
Şekil 25. Antibakteriyel ve antifungal aktiviteye sahip bis-1,3-oksazepin türevleri **46** ve **47**'nin molekül yapıları

Bis-1,4-oksazepin türevi **48** (Amoksapin demir) antidepresan ilaç olarak nevrotik hastaların tedavisinde kullanılmaktadır (Şekil 26) (Moody, vd., 2000).



Şekil 26. Bis-1,4-oksazepin türevi **48**'in molekül yapısı

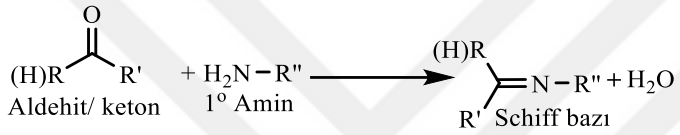
1,3-Oksazepin türevi **49'**un *Klebsiella pneumonia* karşı antimikrobiyel etki gösterdiği kanıtlanmıştır (Şekil 27) (Hamak ve Eissa, 2013).



Şekil 27. Antimikrobiyel etki gösteren bis-1,3-oksazepin türevi **49**'un molekül yapısı

1.2. Schiff Bazları

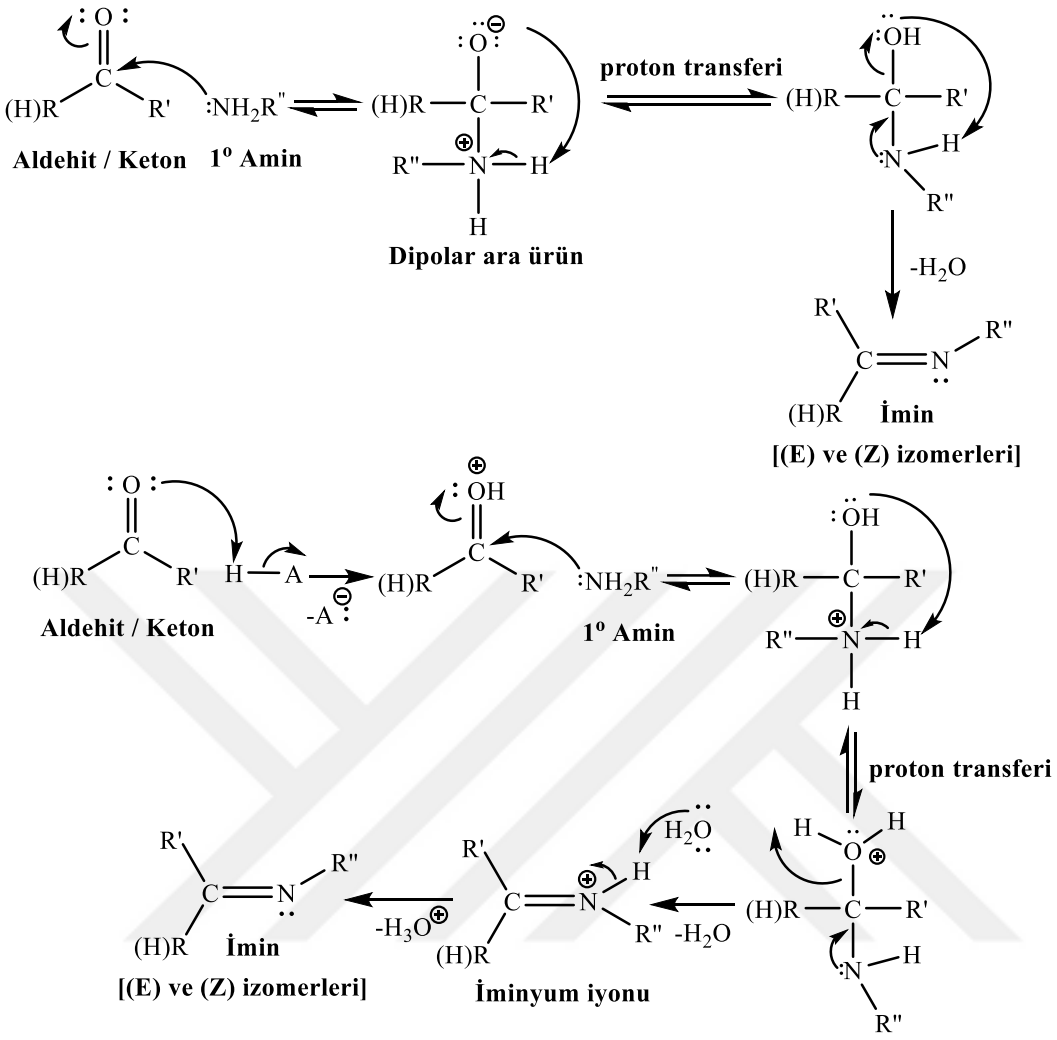
Schiff bazları, birincil aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyon ürünleridir. İlk defa 1864'te Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları asetaldehit, valeraldehit, benzaldehit, sinamaldehit ve vanilin gibi aldehitlerin aminlerle reaksiyonundan elde edilmiştir (Tidwel, 2008). Schiff bazlarının genel formülünde (R'-**HC=N**-R") azometin grubu bulunur. R' ve R", alkil, aril, sikloalkil veya hetrohalkalı sübstitüentler olabilir. Kimya literatüründe bu bileşikler aynı zamanda azometin, anil veya imin olarak da bilinmektedir. Çeşitli karbonil ve amin bileşikleriyle farklı Schiff bazlarının sentezi mümkündür (Şekil 28) (Ashraf, vd., 2011).



Şekil 28. Schiff bazı sentezinin genel gösterimi

Bu bileşiklerin sentezlerinde farklı tepkime şartları kullanılabilir. Genellikle Schiff bazlarının sentezi, çözücü olarak mutlak alkol, aseton, asetonitril, eter, tetrahidrofuran veya çözücü karışımları kullanılarak asidik ortamda ısıtma veya oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Tepkimede açığa çıkan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark aparatı veya $MgSO_4$ gibi nem çekici kimyasallar kullanılarak tepkimenin verimi artırılabilir (Cozzi, 2004).

Schiff bazının sentezi için önerilen mekanizma şekil 29'de göstermiştir. İlk basamakta, birincil aminin bağ yapmamış elektronları karbonil bileşiklerindeki (keton/ aldehit) karbonil grubuna nükleofilik katılma yaparak dipolar tetrahedral ara ürün oluşturur. Ardından, azot atomundan oksijen atomuna proton transferiyle nötral karbinolamin elde edilir. Hidroksil oksijeninin, azot atomumdaki hidrojeni alması ve takibinde su çıkışıyla imin bileşiği elde edilir. Bu reaksiyon asit katalizörlü ortamda da gerçekleşir. Asit katalizörlü ortamda ilk önce karbonil bileşiklerindeki (keton / aldehit) karbonil grubunun oksijeni protonlanır. Ardından birincil aminin bağ yapmamış elektronların elektrofilik karbonil karbonuna nükleofilik katılması ve su çıkışıyla iminyum iyonu elde edilir. Ortamdaki su molekülün iminyum iyonundan hidrojen atomunu çıkarmasıyla imin bileşiği oluşur (Şekil 29).

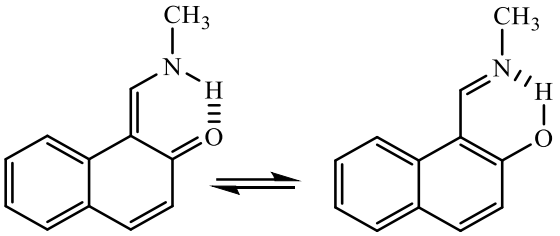


Şekil 29. Katalizörsüz ve asit katalizörlü ortamda Schiff bazı sentezinin mekanizmaları

1.2.1. Schiff Bazlarının Özellikleri

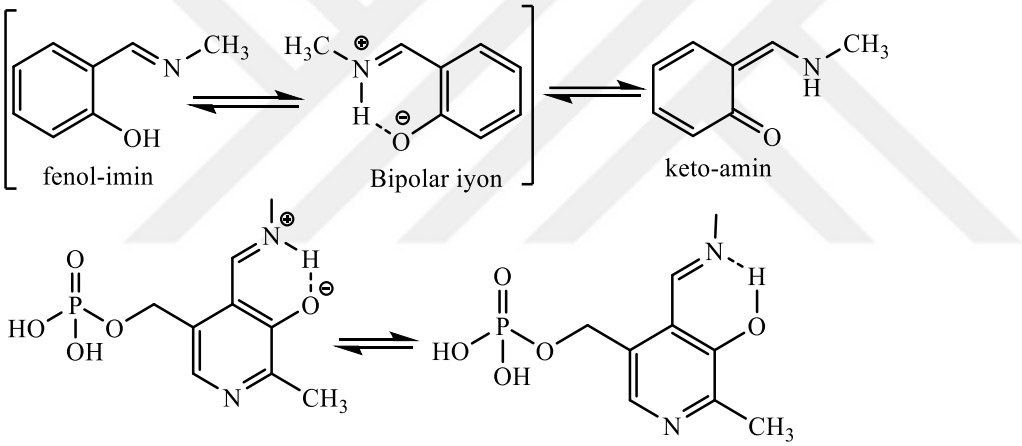
Schiff Bazlarında Tautomerizm

Dudek ve arkadaşı tarafından yapılan çalışmalarda 2-hidroksi-1-naftaldehit ile aromatik ve alifatik aminlerle (metilamin ve fenilamin) hazırlanan Schiff bazlarında, kloroform gibi polar çözücülerde keto formun, apolar çözücülerde ise enol formun baskın olduğu UV ve NMR gibi spektroskopik çalışmalarla desteklenip rapor edilmiştir. Polar çözücüde keto formun baskın olduğu, UV-Vis spektrumunda 400 nm'den büyük dalga boyunda yeni bir absorpsiyon bandının oluşmasıyla anlaşılmıştır (Şekil 30) (Dudek ve Dudek, 1964; Dudek ve Dudek, 1966).



Şekil 30. β Konumunda hidroksi grubu içeren α naftil imin türevi Schiff bazında tautomerizm

Salisilaldehit ve türevlerinin birincil aminlerle kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazları farklı tautomerik yapılar oluşturabilmektedir. Piridoksal ve salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazlarında keto-amin ve enol-imin formlarının bulunduğu rapor edilmiştir. (Şekil 31) (Küçükdumlu, 2010; Metzler, 1991).

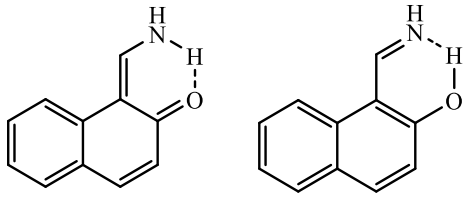


Şekil 31. Schiff bazlarında fenol-imin, keto-imin ve piridoksal-5-fosfatın imin türevinin tautomerizmi

Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı Oluşumu

Schiff bazlarında hidrojen bağının varlığı, IR ve ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemlerle tespit edilmiştir. Hidrojen bağı yapmayan ve hidrojen bağı yapan Schiff bazlarında IR spektrumları incelediğinde, hidrojen bağı yapmayanların 3600 cm^{-1} de, OH eğilme titreşimi verirken, hidrojen bağı yapanların ise 2300-3300 cm^{-1} arasında geniş bir alanda yayılmış yayvan titreşim verdiği gözlenmiştir (Freedman, 1961). Beta konumunda hidroksi grubu içeren aromatik aldehitlerden elde edelin Schiff bazları, iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H---N veya O---H-N) oluşturabilmektedir. Schiff bazlarında hidrojen bağ oluşumu, sadece

kullanılan aldehitin sübstitüentine bağlıdır. Azot atomuna bağlı sübstitüentlere ve molekülün stereokimyasına bağlı değildir (Gavranic, 1996). Beta konumunda OH grubu içeren Schiff bazları molekül içi hidrojen bağıyla beşli ve altılı halkaları oluşturmaktadır. Altılı halkanın, beşli halkadan daha kararlı olduğu spektroskopik (^{1}H-NMR) yöntemlerle tespit edilmiştir (Şekil 32) (Freedman, 1961) (Garnovskii vd., 1993).



N-H---O Tipi hidrojen bağı O-H---N Tipi hidrojen bağı

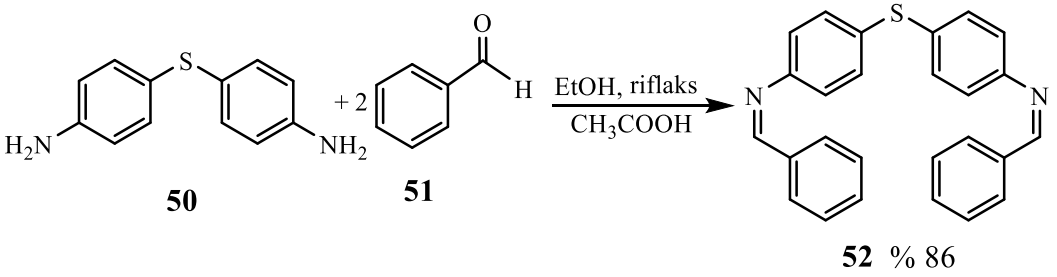
Şekil 32. β Konumunda hidroksi grubu içeren α naftil imin türevi Schiff bazında hidrojen bağı oluşumu

1.2.2. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aldehit veya Ketonların Birincil Aminlerle Reaksiyonu

Schiff bazları, aldehit veya ketonların birincil aminlerle kondenzasyon reaksiyonuyla elde edilmiştir. Reaksiyonda, H_2SO_4 ya da HCI gibi mineral asitler, *p*-toluen sülfonik asit, piridinyum *p*-toluensülfonat (PPTS) gibi organik asitler ya da $ZnCl_2$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $BF_3{\cdot}Et_2O$, $MgSO_4$, $Mg(ClO_4)_2$ gibi Lewis asitleri kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan suyu uzaklaştırmak amacıyla Na_2SO_4, $MgSO_4$ ve moleküler elek kullanılmaktadır (Qin, vd., 2013). Aynı birincil aminin, aldehit veya ketonlarla reaksiyon hızları karşılaştırıldığında, hız sıralamasının sırasıyla aromatik aldehit, alifatik aldehit, alifatik keton, aromatik keton şeklinde azaldığı gözlenmiştir (Qin vd., 2013).

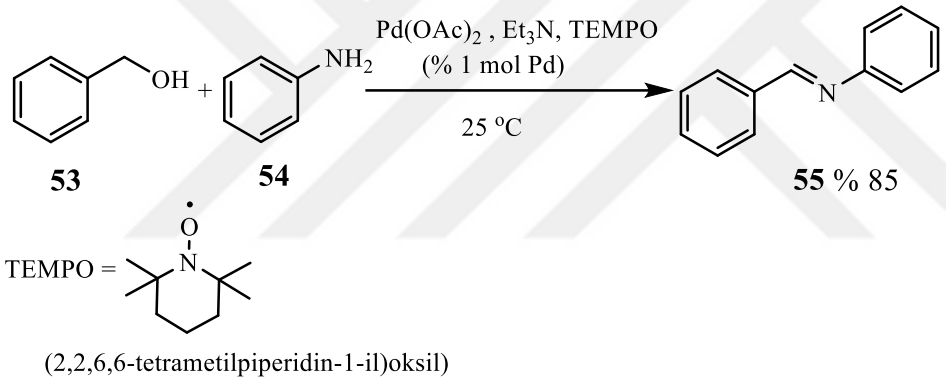
Muslim ve Saleh tarafından Schiff bazı **52**, 4,4'-diaminodifenilsülfit **50** ve benzaldehit **51** kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Şekil 33) (Muslim ve Saleh, 2018).



Şekil 33. Schiff bazı **52**'nin sentezi

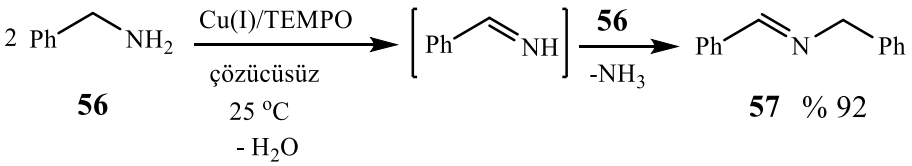
Aerobik Oksidatif Sentez

Oksidatif prosesler kullanılarak benzil alkol **53** ve anilin **54**'den Schiff bazı **55** elde edilmiştir (Şekil 34) (Qin vd., 2013).



Şekil 34. Schiff bazı **55**'in aerobik oksidatif yöntemle sentezi

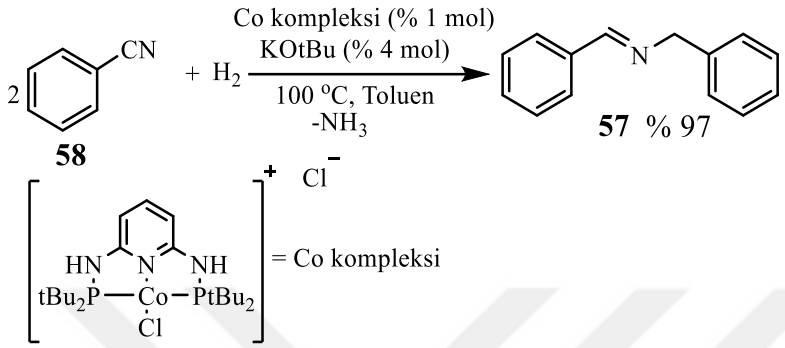
Yukarıdaki yönteme göre direkt birincil amin **56**'nın oksidasyonuyla katalizörlü ortamda Schiff bazı **57** sentezlenmiştir (Şekil 35) (Huang, vd., 2013).



Şekil 35. Amin oksidasyonuyla Schiff bazı **57**'nin sentezi

Aromatik Nitrillerin İndirgenmesi Yöntemi

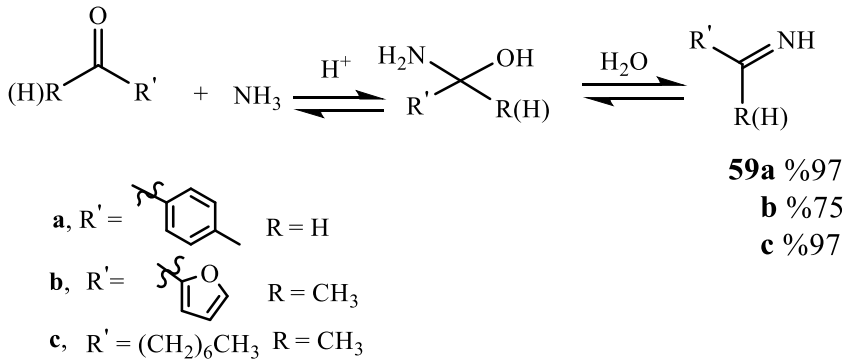
Benzonitril **58** bileşiğinin Co kompleks katalizörlüğünde hidrojenasyonuyla Schiff bazı **57** elde edilmiştir (Şekil 36) (Li, vd., 2018).



Şekil 36. Benzonitril **58**'in indirgenmesi ile Schiff bazı **57**'nin sentezi

Karbonil Bileşikleri ve Amonyak ile Schiff Bazı Sentezi

Aldehit veya keton asit katalizörlüğünde amonyakla tepkimeye girdiğinde katılma-ayrılma tepkimesiyle iminler **59a-c** elde edilmiştir. Elde edilen iminlerin çok kararlı olmadığı ve bekletildiğinde polimerleştiği gözlenmiştir (Şekil 37) (Küçükdumlu, 2010).



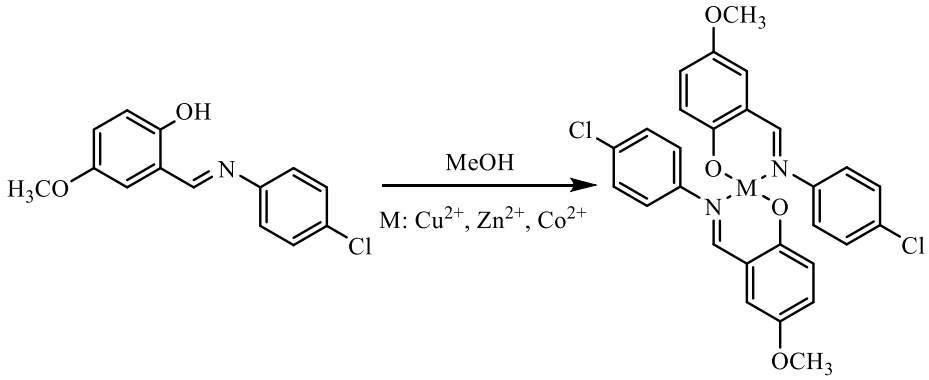
Şekil 37. Amonyak ile aldehit veya ketonlardan Schiff bazı **59a-c**'nin sentezi

1.2.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

Kompleks Oluşturma Reaksiyonu

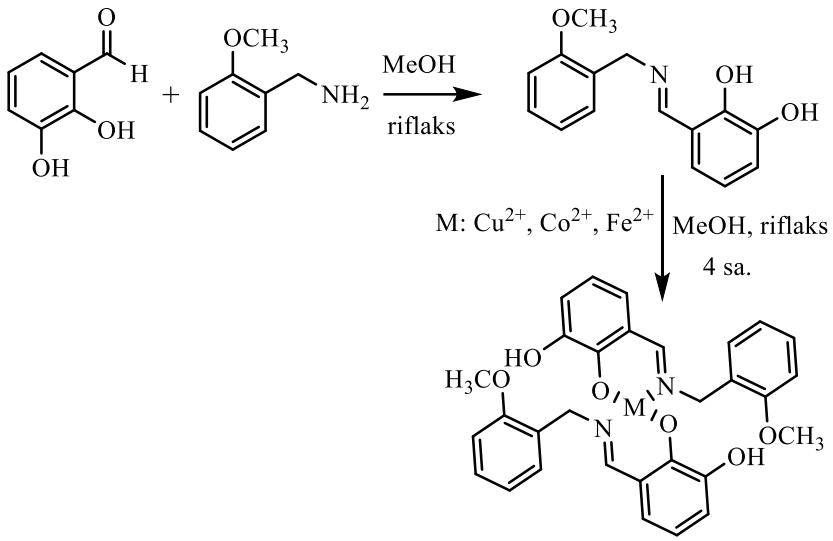
Schiff bazlarının en önemli reaksiyonlarından biri metallerle kompleks oluşturmasıdır. Birçok geçiş metali ile kolaylıkla kompleks oluşturabilmeleri ve çok dişli bir yapıya sahip olmaları nedeniyle en çok tercih edilen ligandlardır. Kararlı kompleks yapı oluşturmak için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekir. Bu grup, bir hidroksil grubu olabilir. Bu şekilde Schiff bazlarının oluşturduğu metal kompleksleri yüksek kararlılığa sahiptir ve metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana gelmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkiler. Sübstitüentli Schiff bazılarında imin grubu azotunun bazikliğinin değişmesiyle birlikte sübstitüentlere bağlı olarak ligand özelliği de değişir. Bu nedenle Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları, yapılarındaki sübstitüentlerden etkilenir (Demir, 2013).

Uçan tarafından yapılan bir çalışmada Schiff bazlarının kompleks oluşturma reaksiyonu metanolde 60 ^{o}C'de geri soğutucu altında 5 sa. süreyle ısıtılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 38) (Uçan, 2019).



Şekil 38. Schiff bazlarından kompleks oluşturma reaksiyonu

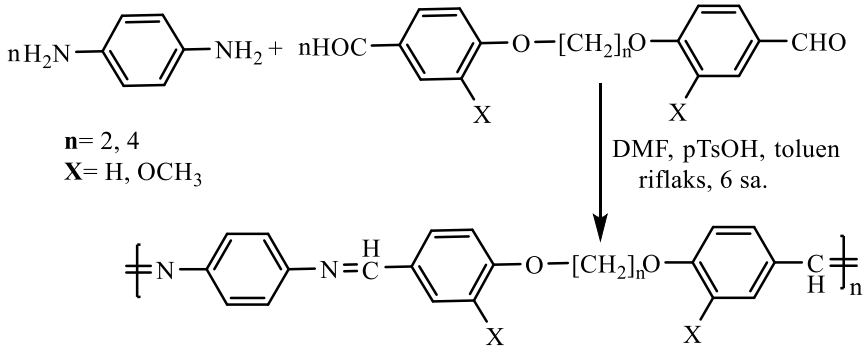
Djouhra ve çalışma arkadaşları, kondenzasyon reaksiyonuyla Schiff bazı ve Schiff bazının metalerle reaksiyonuyla da komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 39) (Djouhra, vd., 2017).



Şekil 39. Schiff bazı ve metal komplekslerinin sentezi

Schiff Bazlarının Polimerleşme Reaksiyonu

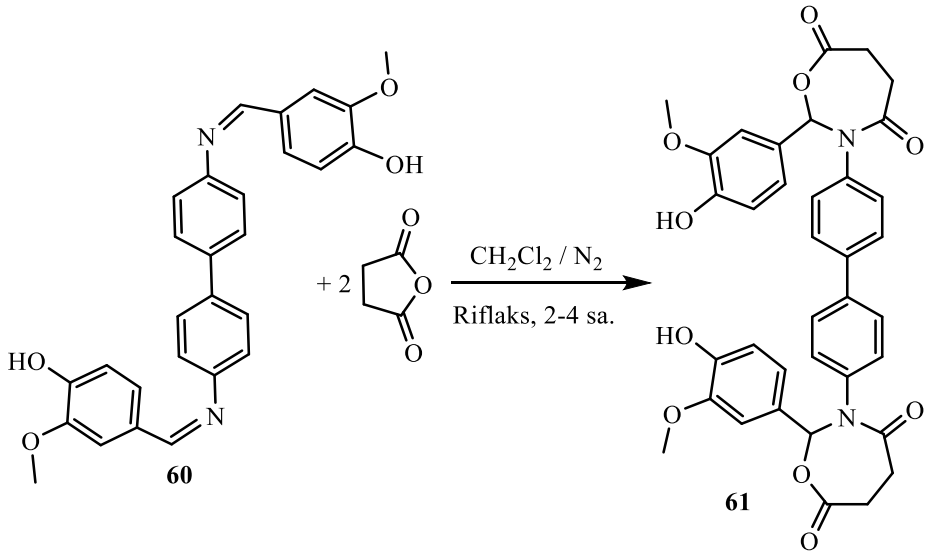
Catanescu ve arkadaşları gerçekleştirdikleri bir çalışmada, diaminle, dialdehitleri katalizörlü (*p*-toluensülfonik asit) ortamda riflaks ettiklerinde Schiff bazları polimerlerini elde etmişlerdir (Şekil 40) (Catanescu, vd., 2001).



Şekil 40. Schiff bazının polimerleşme reaksiyonu

Schiff Bazlarının Halkalaşma Reaksiyonu

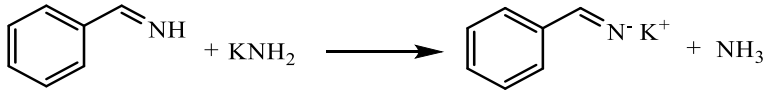
Schiff bazlarının, anhidritlerle [2+5] halkalaşma reaksiyonu sonucunda oksazepin türevleri elde edilmiştir. Obaid tarafından yapılan bir çalışmada, bis-Schiff bazı **60** ve süksinik anhidritin, 3-4 sa. riflaks edilmesiyle gerçekleştirilen halkalaşma reaksiyonu sonucunda oksazepin **61**'in sentezi geçekleştirilmiştir (Şekil 41) (Obaid, 2017).



Şekil 41. Halkalaşma reaksiyonuyla oksazepin **61**'in sentezi

Schiff Bazlarıyla Tuz Oluşturma Reaksiyonu

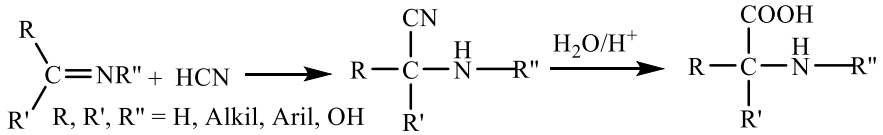
Schiff bazları mineral asitlerle reaksiyona girerek tuz oluşturabilmektedir. Azot atomuna bağlı sübstitüenti bulunmayan iminler ile bazlar tuz oluşturabilirler. İminlerin magnezyum ve lityum tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Fenilmetaniminin (PhCH=NH), potasyum amid (KNH_2) ile reaksiyonundan iminin potasyum tuzu elde edilmiş (Şekil 42) (Küçükdumlu, 2010).



Şekil 42. Schiff bazıyla tuz oluşumu

Schiff Bazlarının HCN ile Reaksiyonu

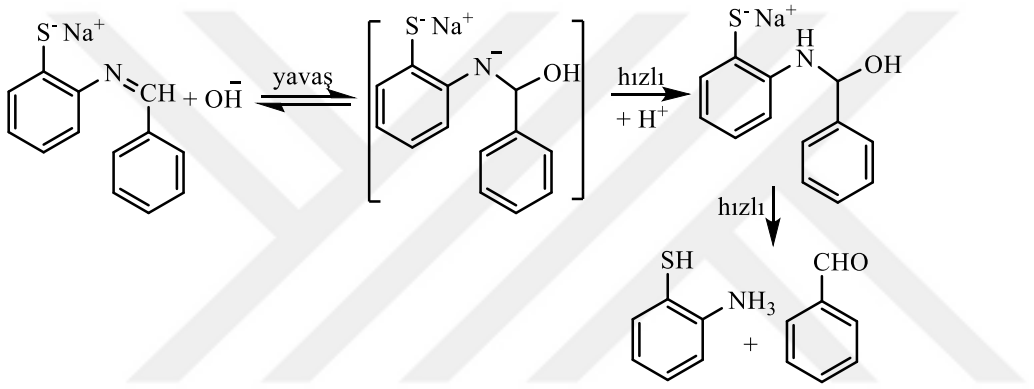
Schiff bazlarının HCN ile reaksiyonundan α-aminonitril elde edilmiş ve takibinde asidik hidrolizle α-amino asitlerin oluştuğunu gözlenmiştir (Şekil 43) (Küçükdumlu, 2010).



Şekil 43. Schiff bazlarının HCN ile reaksiyonuyla α-amino asitlerin sentezi

Schiff Bazlarının Hidroliz Reaksiyonu

Karbonil bileşikleri ve aminlerin kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenen Schiff bazı reaksiyon basamaklarının tersinir olduğu bilinmektedir. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonuyla karbonil bileşikleri ve amin elde edilmektedir. Hidroliz reaksiyonunun ilk basamağında, ara ürün olan karbinolamin oluştururken ikinci basamağında ise karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri aldehit (veya keton) ile amin oluşmaktadır. Hidroliz reaksiyonları çoğunlukla asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir (Şekil 44) (Hassib, vd. 2012).

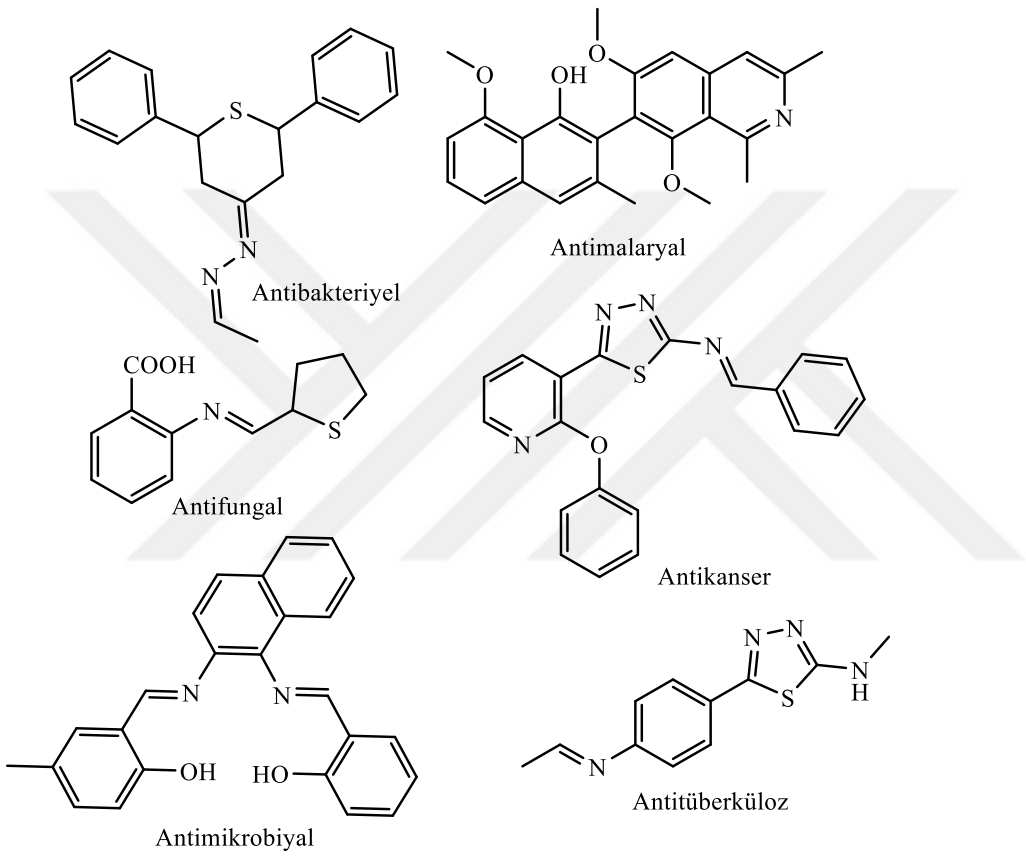


Şekil 44. Schiff bazlarının hidrolizi

1.2.4. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri ve Kullanım Alanları

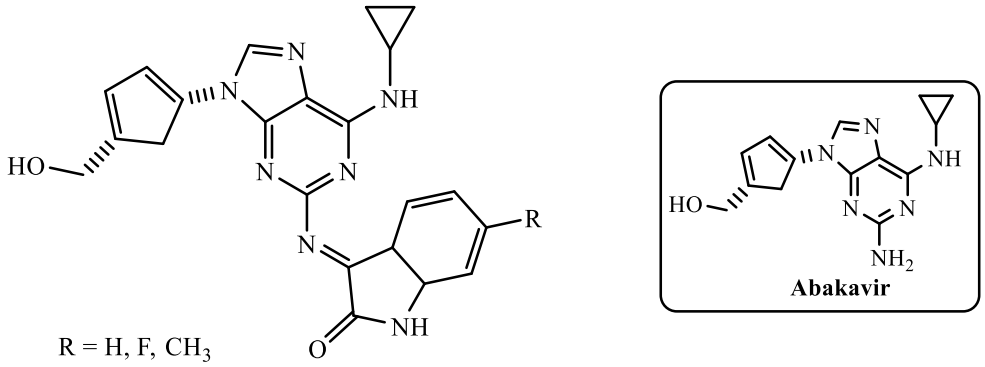
Sentezinin kolay olması, sentetik yararlığı ve C=N grubunun özelliği nedeniyle, Schiff bazları genellikle iyi şelatlama maddeleridir. -OH veya -SH gibi bazı fonksiyonel gruplar azometin grubuna yakın bağlandığında metal iyonu ile beş veya altı üyeli bir halka oluştururlar. Schiff bazları ligandlarının çok yönlü oluşu ve komplekslerinin biyolojik, analitik ve endüstriyel alanlarda uygulanabilir olması nedeniyle bu alanda daha fazla araştırma yapılmasını sağlar (Ashraf, vd., 2011). Schiff bazları ve metal kompleksleri geniş kullanım alanına sahiptir. Schiff bazları metal komplekslerinin, tıpta, farmasötik uygulamalarda ve biyolojide kullanım alanına sahiptir. Antifungal, pestisit ve insektisit olduğu kanıtlanmıştır. Yapısında azot, oksijen ve kükürt atomları bulunduran heterosiklik Schiff bazıları, antibakteriyel, antiviral, antitümör, antikanser, anti-inflamatuar, antipiretik ve antioksidan gibi biyolojik aktivitelere sahip bileşikler sınıfını oluşturmaktadır (Mesbah, vd. 2018). Schiff bazları ayrıca korozyon önleyici, katyon taşıyıcı, iyon seçici, elektrot

yapımı ve boya endüstrisi gibi pik çok alanda kendine yer bulmaktadır (Karaca, 2018). Schiff bazları *Candida Albicans, Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Bacillus polymxa, Trychophyton gypseum, Mycobacteria, Erysiphe graminis* ve *Plasmopora vitico* gibi çok çeşitli organizmalara karşı antibakteriyel, antimikrobiyel ve antifungal aktiviteye sahiptir (Ashraf, vd., 2011). Aşağıda bazı biyolojik aktiviteye sahip Schiff bazları verilmiştir (Şekil 45) (Aytac, 2021).



Şekil 45. Biyolojik aktivitelere sahip Schiff bazları

Antiviral aktivite: Son zamanlarda, Sriram ve arkadaşları tarafından Abakavir molekülünden üretilen Schiff bazlarının sentezi ve antiviral aktivite çalışmaları yapılmıştır. Bu bileşikler, yeni abakavir ilaçlarının ön serisini temsil etmektedir. Abakavir, ters transkriptazın aktivitesini inhibe edebilen bir nükleozit analoğudur. ZiagenÒ (GlaxoSmithKline) ticari adı kullanılan Abakavir insan bağışıklık yetmezlik virüsü (HIV) ve AIDS'in tedavisinde kullanılmaktadır (Şekil 46) (Sriram, vd., 2006).

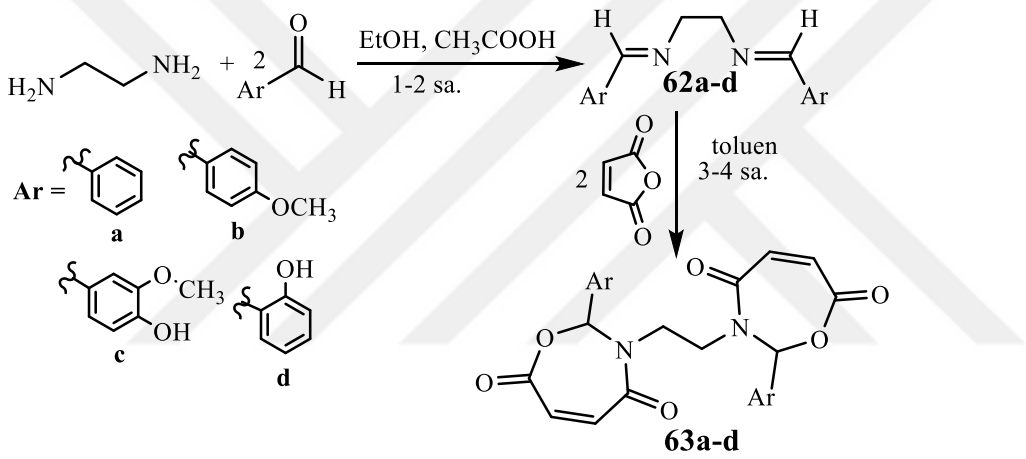


Şekil 46. Antiviral aktiviteye sahip Schiff bazı

İKİNCİ BÖLÜM
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bis-Schiff bazları ve Bis-1,3-oksazepin Sentezi

Yeni bis-1,3-oksazepin türevleri **63a-d**'nin sentezi, Ali ve arkadaşları tarafından bis Schiff bazları **62a-d**'nin, maleik anhidritle toluen içinde siklokatılma reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Etlilendiaminin, aromatik aldehitlerle katalizör varlığındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda Schiff bazları **62a-d** elde edilmiştir (Şekil 47, Tablo 1) (Ali, vd., 2014).

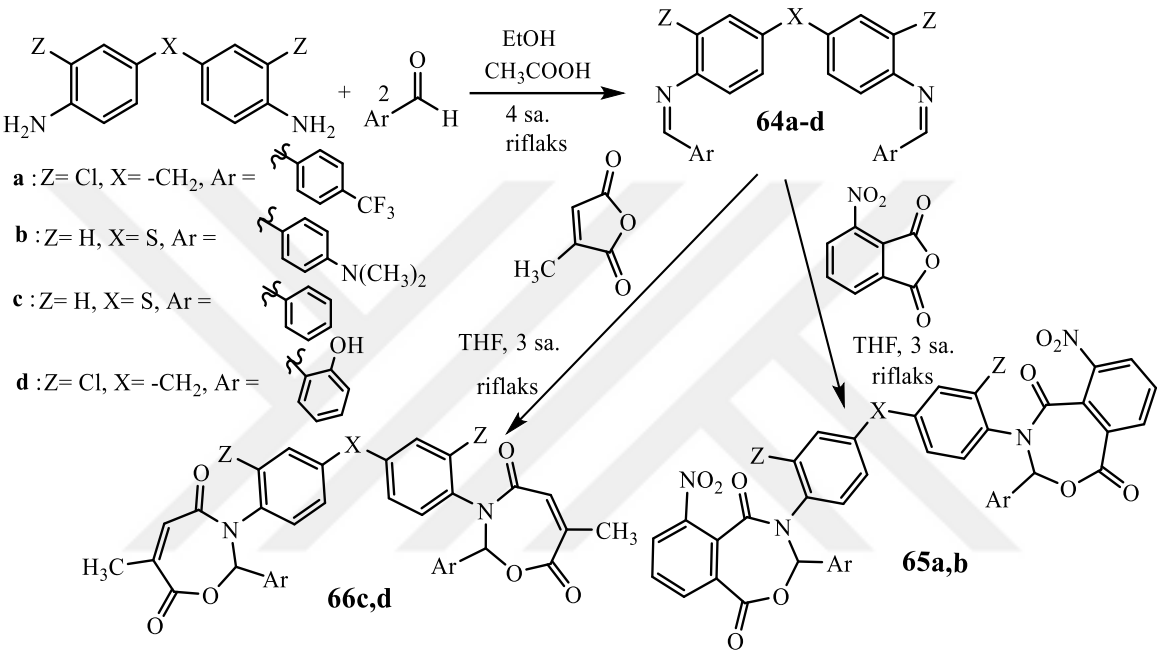


Şekil 47. Bis-Schiff bazları **62a-d** ve bis-1,3-oksazepin türevi **63a-d**'nin sentezi

Tablo 1. Bis-Schiff bazları **62a-d** ve bis-1,3-oksazepin türevi **63a-d**'nin fiziksel özellikleri

Bileşik No.	Molekül Formülü	Verim (%)	E.N (°C)
62a	$C_{16}H_{16}N_2$	87	116-118
62b	$C_{18}H_{20}N_2O_2$	77	_
62c	$C_{18}H_{20}N_2O_4$	92	_
62d	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	94	_
63a	$C_{24}H_{20}N_2O_6$	65	121-123
63b	$C_{26}H_{24}N_2O_8$	71	_
63c	$C_{26}H_{24}N_2O_{10}$	77	_
63d	$C_{24}H_{20}N_2O_8$	62	_

Muslim ve Saleh tarafında gerçekleştirilen çalışmada ise metilen ve kükürt köprülü bis Schiff bazları **64a-d**, aromatik aldehitlerin bis birincil aromatik aminlerle, CH_3COOH katalizörlü ortamda, etanolde riflaks edilmesiyle elde edilmiştir. Bis-1,3-oksazepin türevleri **66c, d** ve **65a, b**, bis Schiff bazları **64a-d**'nin, anhidritlerle (3-nitroftalikanhidrit ve 2-metilmaleikanhidirit), THF içinde 3 sa. süreyle riflaks edilmesiyle sentezlenmiştir (Şekil 48, Tablo 2) (Muslim ve Saleh, 2018).

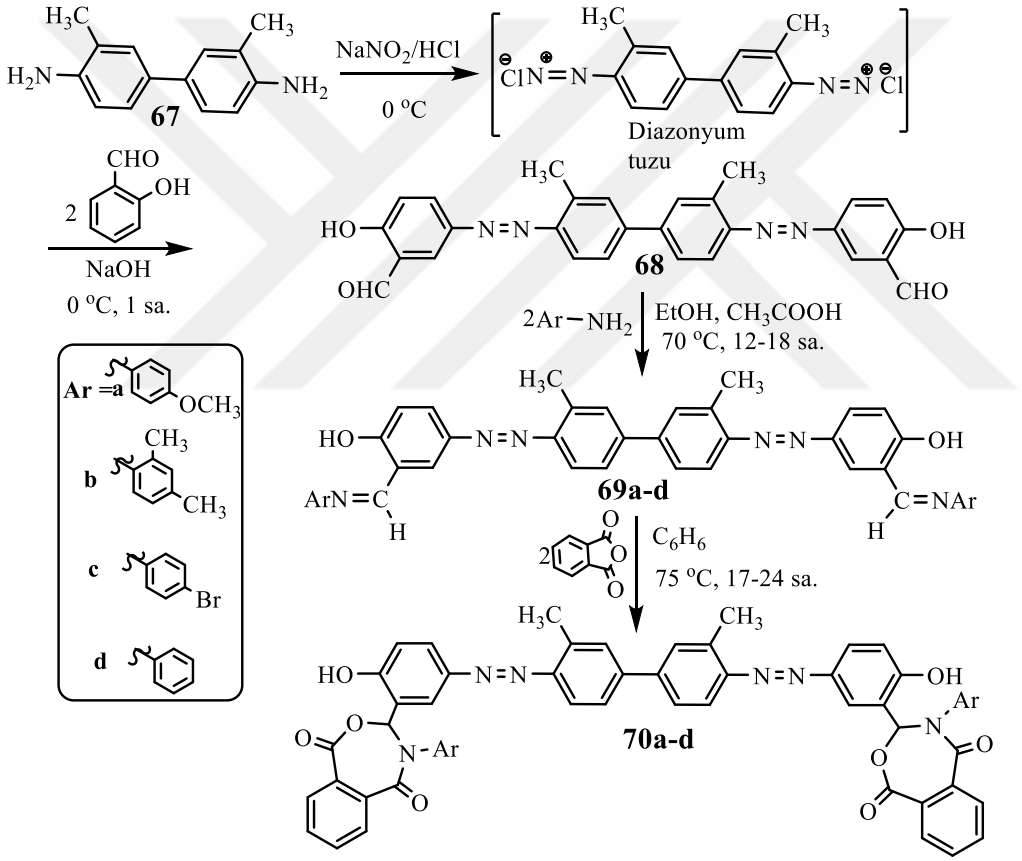


Şekil 48. Bis-Schiff bazları **64a-d** ve bis-1,3-oksazepin türevi **65a, b** ve **66c, d**'nin sentezi

Tablo 2. Bis-Schiff bazları **64a-d** ve bis-1,3-oksazepin türevi **65a, b** ve **66c, d**'nin fiziksel özellikleri

Bileşik No.	Verim (%)	E. N (ºC)	Renk
64a	80	95-96	Açık sarı
64b	85	220-222	Koyu sarı
64c	86	168-170	Gümüş
64d	78	200-202	Sarı
65a	87	188-190	Sarı
65b	73	135-137	Kırmızı
66c	89	80-82	Turuncu
66d	79	203-204	Açık sarı

Abbas ve arkadaşı tarafından, bis-azo-1,3-oksazepine-4,7-dien **70a-d** ve bis-1,3-oksazepin **72a-e**, [2+5] siklokatılma reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Bu çalışmada moleküllerin sentezi için iki yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntemde, metil sübstitüe diamin **67**'nin $NaNO_2$/HCl ile reaksiyon sonucu diazonyum tuzu elde edilmiştir. Diazonyum tuzu ve 2-hidroksibenzaldehitin kondenzasyon reaksiyonuyla bis azoaldehit **68** elde edilmiştir. **68**'in birincil aminlerle, CH_3COOH katalizörlü ortamda, etanol içinde riflaks edilmesiyle bis azoimin **69a-d** sentezlenmiştir. Ardından bis azoimin **69a-d**'nin, ftalik anhidritle [2+5] siklokatılma reaksiyonu sonucunda bis-azo-1,3-oksazepin **70a-d** elde edilmiştir (Şekil 49, Tablo 3) (Abbas ve Abood, 2014).

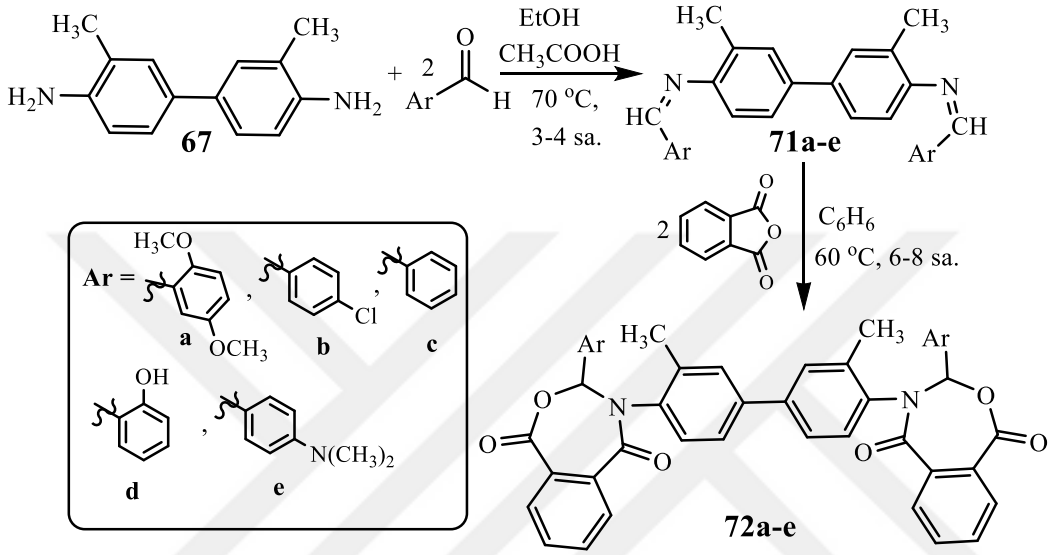


Şekil 49. Bis-azo-1,3-oksazepin-4,7-dien **70a-d**'nin sentezi

Tablo 3. Bis-azo-1,3-oksazepin-4,7-dien **70a-d**'nin fiziksel özellikleri

Bileşik No.	Verim (%)	E.N (°C)	Renk
70a	59	203-205	Koyu kahverengi
70b	66	176-177	Turuncu
70c	63	185-187	Kahverengi
70d	63	217-219	Kırmızı

İkinci yöntemde ise, metil sübstitüe diamin **67**'nin aromatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonuyla bis Schiff bazları **71a-e** elde edilmiştir. Schiff bazlar **71a-e**'nin, ftalik anhidritle, benzende 6-8 sa. süreyle riflaks edilmesiyle bis-1,3-oksazepin **72a-e** elde edilmiştir (Şekil 50, Tablo 4) (Abbas ve Abood, 2014).

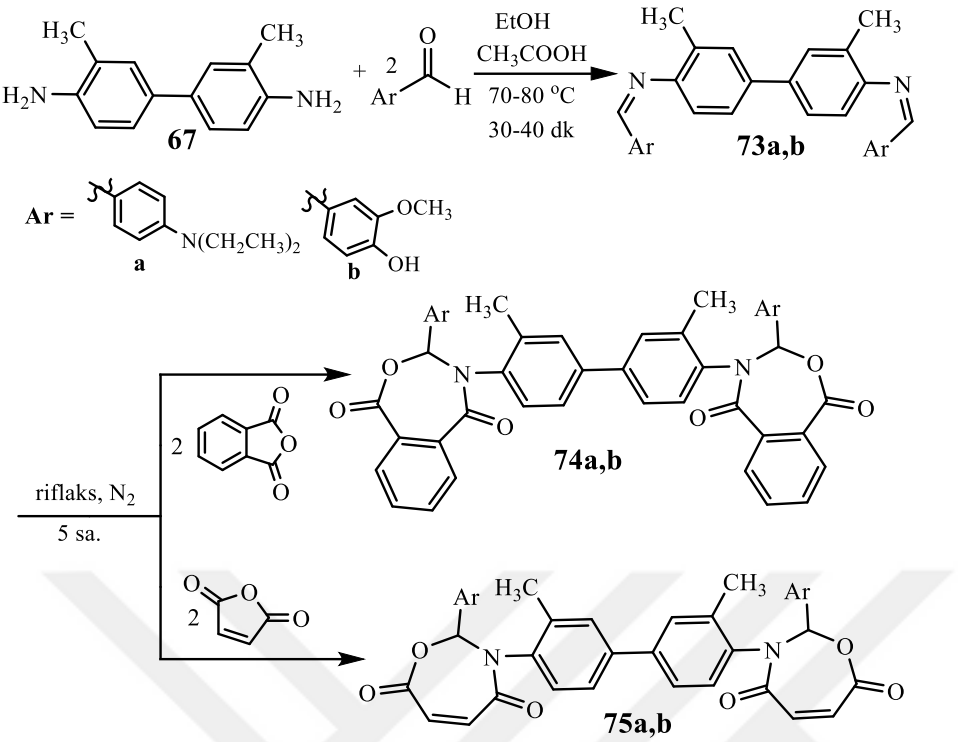


Şekil 50. Bis-1,3-oksazepin-4,7-dien **72a-e**'nin sentezi

Tablo 4. Bis-1,3-oksazepin-4,7-dien **72a-e**'nin fiziksel özellikleri

Bileşik No.	**Verim (%)**	**E.N (°C)**	**Renk**
72a	78	178 (bozunma)	Turuncu
72b	82	196 (bozunma)	Sarı
72c	73	198 (bozunma)	Gri
72d	61	197 (bozunma)	Gri
72e	87	162-164	Kırmızı

Mahrath ve arkadaşları tarafından bis Schiff bazları **73a-d**, sübstitüe diamin **67**'nin farklı aromatik aldehitlerle katalizör varlığında, etanol içinde kondenzasyon reaksiyonuyla iyi verimlerle elde edilmiştir. Schiff bazlar **73a-d**'nin ftalik anhidrit ve maleik anhidrit ile, THF içinde, [2+5] sikokatılma reaksiyonuyla bis-1,3-okazepin-4,7-dien **74a-d** ve bis-1,3-okazepin-4,7-dien **75a-d** sentezlenmiştir (Şekil 51, Tablo 5) (Mahrath, vd., 2013).

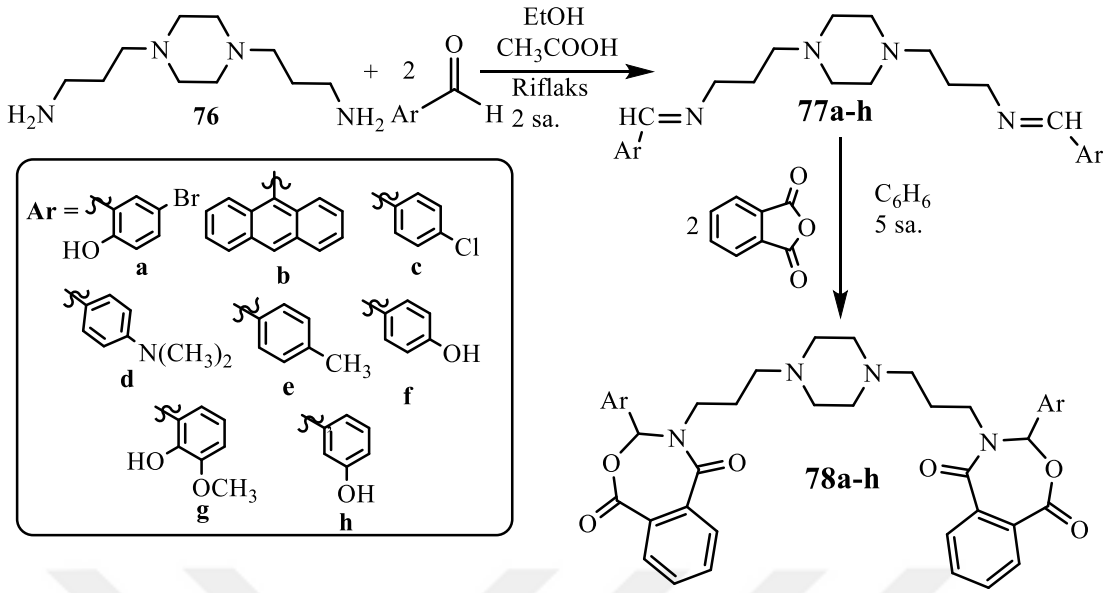


Şekil 51. Bis-1,3-okazepin-4,7-dien **74** ve **75**'in sentezi ve fiziksel özellikleri

Tablo 5. Bis-1,3-okazepin-4,7-dien **74** ve **75**'in fiziksel özellikleri

Bileşik No.	**Verim (%)**	**E.N (°C)**
74a	41	-
74b	45	145-147
75a	55	190-192
75b	65	196-198

Hamak ve Eissa yaptıkları çalışmada, 1,4-bis (3-aminopropil)-piperazin **76**'nın, aromatik aldehitlerle, CH_3COOH katalizörlü ortamında, etanol içinde kondenzasyon reaksiyonuyla Schiff bazları **77a-h** sentezlemişlerdir. Sentezlen Schiff bazları **77a-h**'nin, ftalik anhidritle benzen içinde 5 sa. süreyle riflaks edilmesiyle bis-1,3-oksazepin **84a-h** elde edilmiştir (Şekil 52, Tablo 6) (Hamak ve Eissa, 2013).

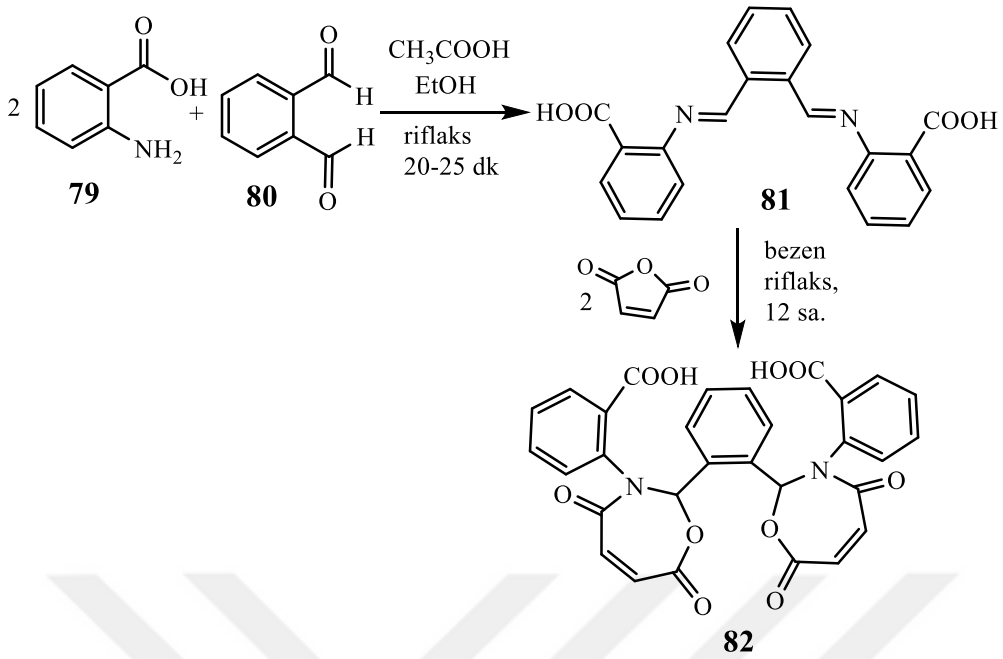


Şekil 52. Bis-1,3- oksazepin **78a-h**'nin sentezi

Tablo 6. Bis-1,3- oksazepin **78a-h**'nin fiziksel özellikleri

Bileşik No.	E.N (ºC)	Verim (%)
78a	164	70
78b	148-152	69
78c	182	80
78d	186	79
78e	154	74
78f	147	86
78g	168	72
78h	161	73

Jarallah ve Kareem tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, antranilik asit **79**'un ftalaldehitle **80**, CH_3COOH katalizör varlığında, etanol içinde riflaks edilmesiyle bis Schiff bazı **81** sentezlenmiştir. Ardından bis Schiff bazı **81**'in maleik anhidritle siklokatılma reaksiyonu sonucunda bis-1,3-oksazepin **82** elde edilmiştir. Sentezlen bis Schiff bazı ve 1,3-oksazepin türevlerinin biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Bu çalışmada *Aspergillus* ve *candida albicans* mantarlarına karşı antifungal aktiviteyi gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 53, Tablo 7) (Jarallah ve Kareem, 2023).

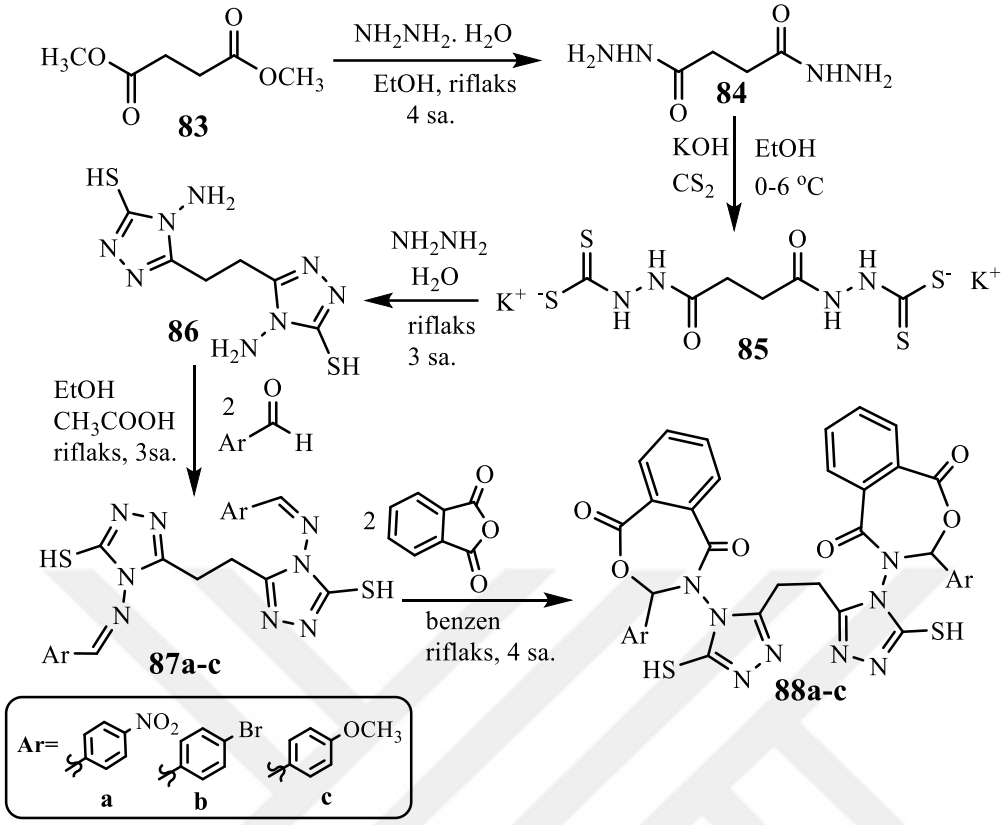


Şekil 53. Bis-Schiff bazı **81** ve bis-1,3-oksazepin **82**'nin sentezi

Tablo 7. Bis-Schiff bazı **81** ve bis-1,3-oksazepin **82**'nin sentezi

Bileşik No.	**E.N (ºC)**	**Verim (%)**	**Renk**
81	70	188	Koyu sarı
82	76	196	Turuncu

Younus ve Jber tarafından yayınlanan bir çalışmada, yeni bis-1,3-oksazepin türevleri **88a-c**, bis Schiff bazları **87a-c**'nin, ftalik anhidritle siklokatılma reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Dimetil süksinat **83**'ün, hidrazin hidratla, etanolde 4 sa. süreyle riflaks edilmesiyle, süksinik dihidrazitin **84**'ü elde edilmiştir. Süksinik dihidrazitin **84**, KOH ve CS_2 ile reaksiyonuyla süksinik dihidrazit tuzu **85** sentezlenmiştir. **85**'in, NH_2NH_2 ile sulu ortamda 4 sa. riflaks edilmesiyle bistriazol türevi **86** elde edilmiştir. Ardından bistriazol türevi **86**'nın, aromatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucunda Schiff bazları **87a-c** elde edilmiştir (Şekil 54, Tablo 8) (Younus ve Jber, 2016).

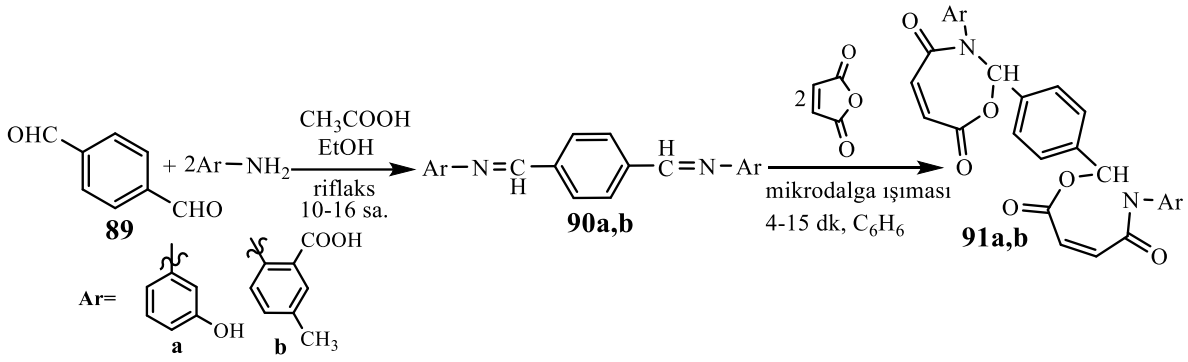


Şekil 54. Bis-Schiff bazları **87a-c** ve bis-1,3-oksazepin **88a-c**'in sentezi

Tablo 8. Bis-Schiff bazları **87a-c** ve bis-1,3-oksazepin **88a-c**'in fiziksel özellikleri

Bileşik No.	Verim (%)	E.N(°C)	Renk
87a	88	156-158	Sarı
87b	91	217-220	Sarı
87c	72	145-147	Sarı
88a	72	>300	Sarı
88b	79	195-197	Beyaz
88c	89	194-197	Beyaz

Majeed ve Rahim tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada bis-1,3-oksazepin türevi **91a, b**'i, bis-Schiff bazları **90a, b**'nin maleik anhidritle mikrodalga ışıması altında sentezlemişlerdir. Teraftalaldehit **89**'un aromatik aminlerle riflaks edilmesiyle bis Schiff bazları **90a, b** elde edilmiştir. Sentezlen bileşiklerin **90a, b** ve **91a, b'nin** *Escherichia coil* ve *Staphylococcus aureus* bakterilere karşı antibakteriyel aktivitelerini gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 55, Tablo 9) (Majeed ve Rahim, 2023).

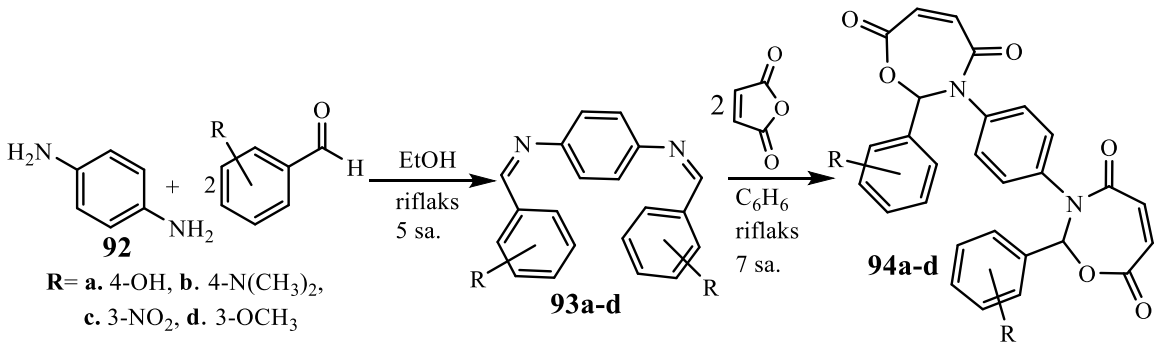


Şekil 55. Bis-Schiff bazları **90a, b** ve bis-1,3-oksazepin **91a, b**'nin sentezi

Tablo 9. Bis-Schiff bazları **90a, b** ve bis-1,3-oksazepin **91a, b**'nin ve fiziksel özellikleri

Bileşik No.	**Verim (%)**	**E.N(ºC)**	**Renk**
90a	79	126-128	Turuncu
90b	76	129-131	Sarı
91a	84	136-131	Koyu kırmızı
91b	87	144-146	Kahverengi

Jasim tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Schiff bazları **93a-d**, fenil-1,4-diamin **92**'nin aromatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonuyla hazırlanmıştır. Ardından Schiff bazları **93a-d**'nin maleik anhidritle [2+5] siklokatılma reaksiyonu sunucunda bis-1,3-oksazepin türevleri **94a-d** elde edilmiştir (Şekil 56, Tablo 10) (Jasim, 2018).



Şekil 56. Bis-Schiff bazı **93a-d** ve bis-1,3-oksazepin **94a-d**'nin sentezi

Tablo 10. Bis-Schiff bazı **93a-d** ve bis-1,3-oksazepin **94a-d**'nin fiziksel özellikleri

Bileşik No.	**Verim (%)**	**E.N (ºC)**	**Renk**
93a	65	277-279	Sarı
93b	75	282-284	Sarı
93c	60	251-253	Sarı
93d	62	275-276	Kahverengi
94a	75	195-197	Kahverengi
94b	63	198-200	Kırmızı
94c	59	192-193	Sarı
94c	75	260-262	Turuncu

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
MATERYAL YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan Çözücüler

Çözücüler Merck ve Riedel-de Haen firmalarından temin edilmiştir. Etanol, damıtma işlemi yapılmadan, 3 Å moleküler eleklerde 24 sa. bekletildikten sonra kullanıldı. Benzen, CaH_2 üzerinden kurutulup damıtıldı ve 4 Å moleküler elek kullanılarak saklanıldı.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Madde Adı	Üretildiği Firma	Saflık derecesi
4,4'-Diaminobibenzil	Merck	>% 99
4,4'-Diaminodifenileter	Fluka	>% 95
4,4'-Diaminodifenilsülfon	Merck	>% 97
Benzaldehit	Acros Organics	>% 97
2-Tiyofenkarbaldehit	Acros Organics	% 98
5-Metitiyofenkarbaldehit	Aldrich	% 98
5-Bromovanilin	Aldrich	% 97
4-Benziloksibenzaldehit	Acros Organics	% 98
4-(Dietilamino)salisilaldehit	Aldrich	% 98
Salisilaldehit	Merck	>% 99
Maleik anhidrit	Fluka	>% 99
Süksinik anhidrit	Fluka	>% 99
Ftalik anhidrit	Merck	>% 99
H_2SO_4	Riedel-de Haen	% 95-97
CH_3COOH	Riedel-de Haen	% 100

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

İnce tabaka kromatografisi (İTK) arka yüzü alüminyum olan silika jel tabaka (Merck 60 F_{254}) ile yapılmıştır. Kromatografik bileşikler, önce Camag marka UV lamba (254-366 nm) altında daha sonra da $KMnO_4$ çözeltisi ile renklendirerek kontrol edilmiştir. IR spektrumlar, One FTIR ATR Perkin Elmer marka spektrometre ile kayıt yapılmıştır. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları 400 MHz Jeol NMR spektroskopisi (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, ÇOBİLTUM) kullanılarak $CDCl_3$ ya da DMSO içinde alınmıştır. Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm olarak ifade edilirken, iç standart için tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Erime noktası tayini, kapiler tüp yardımı ile Stuart SMP10 marka erime noktası tayin cihazında yapılmıştır. Çözücülerin uzaklaştırılması için Heidolph Labarota 400 marka döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Laboratuvarda kullanılan cam malzemelerin kurutulması ve moleküller eleklerin aktifleştirilmesi J. P. Selecta marka etüv yardım ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal maddelerin tartımı Ohaus (0.0000 g) marka analitik terazi ile yapılmıştır. Tepkimelerde ısıtma ve karıştırma işlemleri IKA RCT basic marka ısıtıcılı karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir.

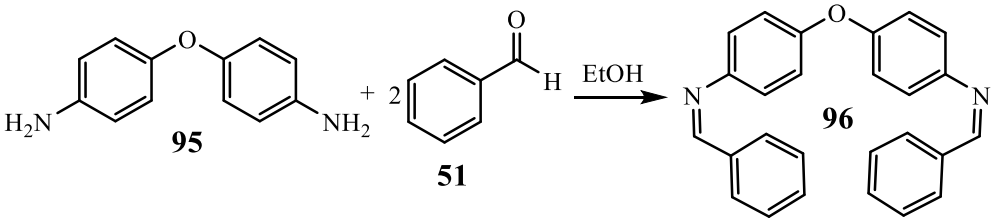
3.2. Deneylerde Kullanılan Yöntemler

Bis-Schiff bazları sentezi, geri soğutucu altında ısıtılarak, oda sıcaklığında ve oda sıcaklığında katalizörlü ortamda karıştırarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi İTK analiziyle kontrol edilmiştir. $CaCl_2$ kurutucu tüpü, bis-Schiff bazı sentezlerinde kullanılmıştır. Bis-oksazepinler, N_2 gazı atmosferinde, geri soğutucu altında ısıtılarak sentezlenmişlerdir. Deneylerde ısıtma işleminde kum banyosu kullanılmıştır.

NMR spektroskopisi analizlerinde izomer karışımı olduğu belirlenen bis-Schiff bazları (E, Z) olarak yazılmıştır. İzomer karışımı olmayan veya izomerliği belirlenemeyen bis-Schiff bazları için ise (E) izomerinin daha baskın olduğu kabul edilmiştir. Adlandırma ve molekül yapıları (E) izomerine göre belirlenmiştir.

3.2.1. Bis-Schiff Bazları Sentezi

*(E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter **96**'nın sentezi*



50 mL'lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenileter **95** (0,200 g, 9,99x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (10 mL) konuldu. Karışım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu karışıma, benzaldehit **51** (0,202 mL, 1,99x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi (benzaldehit ilave edilirken başlangıçta renksiz olan karışımın rengi açık sarı oldu ve katı oluşmaya başladı). Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 70-80 ^oC'de ısıtıldı. Reaksiyon 2,5 sa. sonra sonlandırıldı (İTK kontrol). Karışım, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra beyaz katı, karışımdan süzülerek ayrıldı. Beyaz katı ürün sırasıyla soğutulmuş EtOH (5 mL), Et_2O (5-10 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandı ve kurutulduktan sonra beyaz katı elde edildi (0,350 g, % 93, E.N. 186-188 °C, R_f (% 50 EtOAc/n-Heksan): 0,88 ve 0,53, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon, aynı oranlarda, 4 Å moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi. Saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 70-80 ^oC' de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 3 sa. süreyle ısıtıldı (0,335 g, % 89).
b) Oda sıcaklığında, 10 sa. süreyle karıştırıldı (0,362 g, % 96).
c) Oda sıcaklığında, H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 7 sa. süreyle karıştırıldı (0,275 g, % 73).

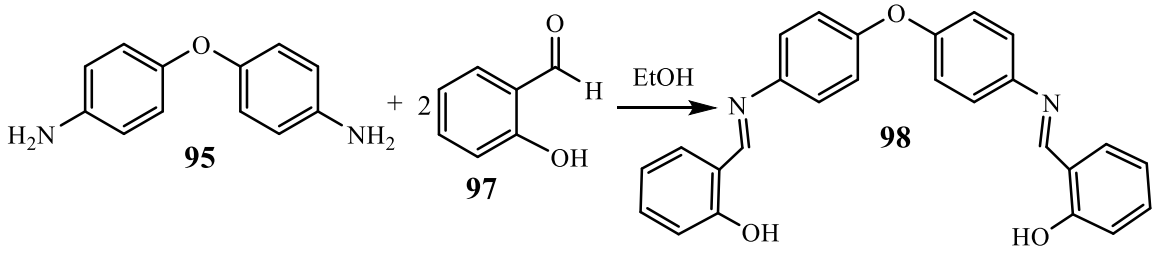
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3055 (C-H, aromatik), 2880 (=C-H alifatik), 1621 (C=N), 1599-1413 (C=C), 1276-1102 (C-N ve C-O), 844-689 (C-H düzlem dışı eğilme, mono ve para sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8,50 (t, 2H, HC=N), 7,93-7,89 (ç, 4H, CH_{Ar}), 7,48 (ü, 6H, CH_{Ar}), 7,26 (i, 4H, CH_{Ar}), 7,08 (i, 4H, CH_{Ar}).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 159,89 (HC=N), 159,61 (HC=N), 155,83 (oksijene bağlı aromatik karbon), 147,41 (azota bağlı aromatik karbon),

136,30, 131,56, 131,36, 129,22, 128,77, 122,94, 128,75, 122,7, 122,29, 122,22, 119,85, 119,26 Aromatik karbonlara ait.

*2,2'-(1E, 1E')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ililden))bis(metan-1-il-1-iliden) difenol **98**'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenileter **95** (0,200 g, 9,99x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) konuldu ve üzerine EtOH (10 mL) ilave edildi. Karşım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Karışıma salisilaldehit **97** (0,209 mL, 1,99x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi (renksiz olan karışımın rengi sarıyı döndü ve 2-3 dk içinde katı oluşumu gözlendi). Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 70-80 ^oC'de 3 sa. süreyle ısıtıldıktan sonra reaksiyon sonlandırıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken açık sarı renkli katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve sırasıyla soğutulmuş EtOH (5 mL) ve n-Heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra parlak açık sarı katı elde edildi (0,390 g, % 96, E.N. 216-218 °C, R_f (% 50 EtOAc/n-heksan): 0,8 ve 0,97, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon aynı oranlarda 4 Å moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi. Saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 3 sa. süreyle ısıtıldı (0,359 g, % 88).

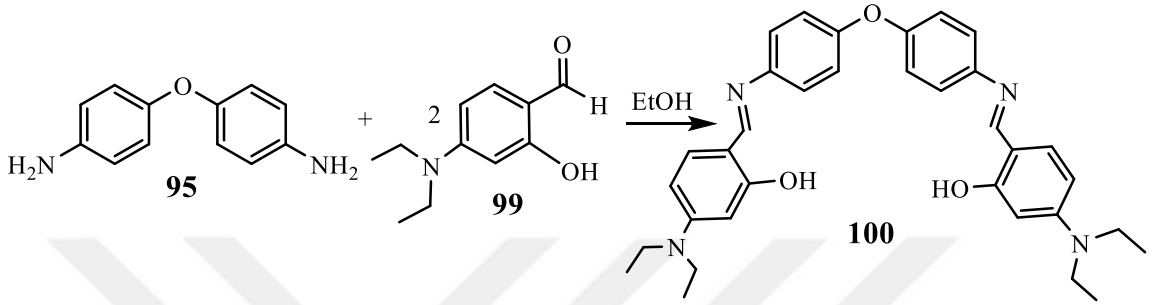
b) Oda sıcaklığında 13 sa. süreyle karıştırıldı (0,400 g, % 98).

c) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 9 sa. süreyle karıştırıldı (0,383 g, % 94).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3091 (OH yayvan), 3055 (C-H aromatik), 2994 (C-H, alifatik), 1612 (C=N) 1568-1414 (C=C), 1298-1106 (C-N ve C-O), 873-715 (C-H düzlem dışı eğilme, orto ve para sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 13,26 (t, 2H, OH), 8,63 (t, 2H, HC=N), 7,40-7,35 (ç, 4H, CH_{Ar}), 7,31 (i, 4H, CH_{Ar}), 7,24 (i, 2H, CH_{Ar}), 7,09 (i, 2H, CH_{Ar}), 7,03 (i, 2H, CH_{Ar}), 6,96 (üi, 2H, CH_{Ar}).

6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ilide))bis(metan-1-il-1-iliden) bis(3-(dimetilamino)fenol) ***100****'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenileter **95** (0,200 g, $9,99x10^{-4}$ mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (10 mL) konuldu. Karışım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılırken EtOH (10 mL)'de çözünmüş, 4-(dietilamino)salisilaldehit **99** (0,386 g, $1,99x10^{-3}$ mol) damla damla ilave edildi (bu esnada renksiz olan karışımın rengi koyu kırmızı renge dönüştü). Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 70-80 ^oC'de ısıtılırken sarı renkli çözelti oluştu. 7 Sa. sonra reaksiyon sonlandırıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken kahverengi katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve sırasıyla EtOH (5 mL), Et_2O (5-10 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandı ve kahverengi katı elde edildi (0,350 g, % 63, E.N. 144-146 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan): 0,73, 0,70, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Aynı reaksiyon CH_3COOH katalizörlü ortamda (1-2 damla) riflaks edilerek 6 sa. süreyle tekrar edildi (0,358 g, % 65, sarı renkli katı).

Bu reaksiyonu aşağıdaki reaksiyon şartlar altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 4,4'-Diaminodifenileter (0,500 g) 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 7 sa. ısıtıldı (EtOH (20 mL) den kristallendirme sonrası 0,610 g, % 44, sarı kristal katı).
b) 4,4'-Diaminodifenileter (0,200 g) oda sıcaklığında 10 sa. süreyle karıştırıldı (0,424 g, % 77, sarı katı).

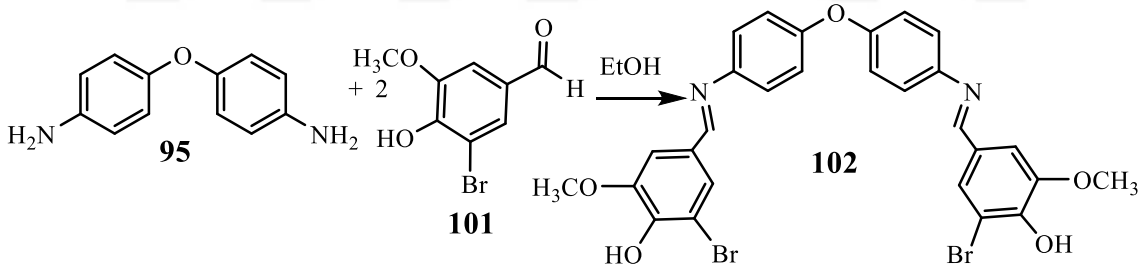
c) 4,4'-Diaminodifenileter (0,200 g) oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) 9 sa. süreyle karıştırıldı (0,474 g, % 86, koyu sarı katı).

IR (ν_{max} /cm^{-1}): 3081 (OH yayvan), 3035 (C-H aromatik), 2972 (C-H alifatik), 1624 (C=N) 1601-1417-(C=C aromatik), 1298- 1128 (C-N ve C-O), 873-698 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 13,80 (t, 2H, OH yayvan), 8,52 (t, 2H, HC=N, minör izomer), 8,40 (t, 2H, HC=N, majör izomer), 7,36-7,22 (ç,4H, CH_{Ar}), 7,20-7,01 (ç, 4H, CH_{Ar}), 6,37-6,18 (ç, 6H, CH_{Ar}), 3,50 (bozulmuş d, 8H, CH_2, minör izomer), 3,40 (d,8H, CH_2, majör izomer), 1,31 (bozulmuş ü, 12H, CH_3, minör izomer), 1,19 (ü, 12H, CH_3, majör izomer).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 164,03 (C-OH), 160,19 (C=N), 159,90 (C=N), 155,32, 151,78, 144,49, 133,99, 133,56, 122,31, 122,89, 119,85, 109,17, 103,96, 103,68, 97,97, 97,70 (Aromatik karbonlara ait), 45,38 (CH_2), 44,70 (CH_2), 13,05 (CH_3), 12,90 (CH_3), 12,75 (CH_3), 12,61 (CH_3).

4,4'-(1E, 1'E)-4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden) bis(2-bromo-6-metoksifenol) ***102****'nin sentezi*



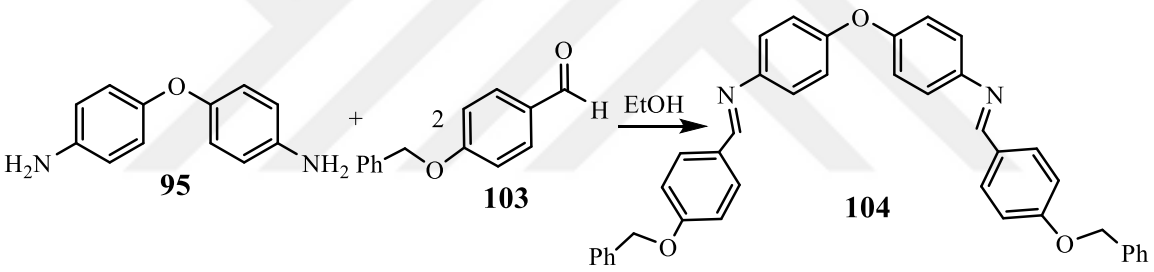
50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenileter **95** (0,200 g, 9,99x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) konuldu ve üzerine EtOH (15 mL) ilave edildi. Karışım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı, geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada 5-boromovanilin **101** (0,461 g, 1,9x10^{-3} mol) karışıma parça parça ilave edildi (5-boromovanilin ilave edilirken renksiz olan karışımın rengi sarı renkli oldu). Reaksiyon karışımı $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak 70-80 ºC'de 8 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım oda sıcaklığında bir gece bekletildikten sonra çöken açık kahverengi katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve n-heksan (20 mL) ile yıkandı. Kuruduktan sonra açık kahverengi katı ürün elde edildi (0,581g, % 93, E.N. 146-148 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan): 0,40 ve 0,29, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 4,4'-Diaminodifenileter (0,500 g), $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı 70-80 ^oC' de 8 sa. süreyle riflaks edildi (1,372 g, % 87).
b) 4,4'-Diaminodifenileter (0,200 g), oda sıcaklığında 11 sa. süreyle karıştırıldı (0,405 g, % 65).
c) 4,4'-Diaminodifenileter (0,200 g), oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 9 sa. süreyle karıştırıldı (0,555 g, % 89).

IR (ν_{max} /cm^{-1}): 3103 (OH), 3006 (CH aromatik), 2962 (C-H alifatik), 1622 (C=N), 1587-1416 (C=C), 1288-1101 (C-N ve C-O), 850-727 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

*(1E, 1'E)-4,4'-Oksibis(N-(4-benziloksi)benziliden)anilin **104**'ün sentezi*



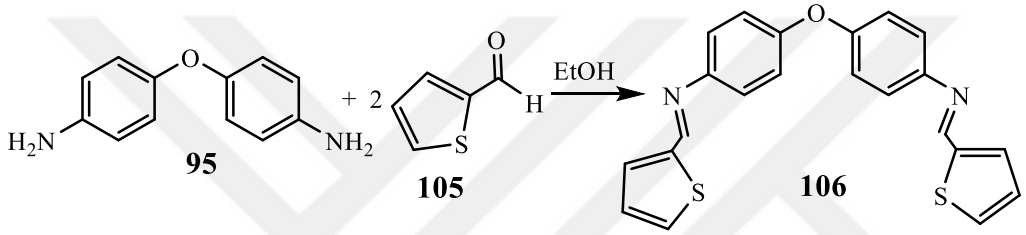
50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenileter **95** (0,200 g, 9,99x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (10 mL) konuldu. Karışım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Karışıma ısıtıldıktan sonra, EtOH (10 mL) de çözünmüş 4-beziloksibenzaldehit **103** (0,424 g, 1,99x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak riflaks edilmeye başlandı (5-10 dk içerisinde beyaz renkli katı oluşumu gözlendi). Reaksiyon karışımı 6 sa. riflaks edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra çöken beyaz katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandıktan sonra beyaz katı ürün elde edildi (0,4732g, % 80, E.N. 256-259 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan): 0,29, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Bu reaksiyon aynı oranlarda ve şartlarda 8 sa. süreyle tekrar edildi ve iyi verim elde edildi (0,555g, % 94).

Bu reaksiyon aynı oranlarda aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) Oda sıcaklığında 11 sa. süresiyle karıştırıldı (0,545 g, % 92).
b) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 9 sa. süreyle karıştırıldı (0,507 g, % 86).

IR (ν_{max} /cm^{-1}): 3033 (C-H aromatik), 2860 (C-H alifatik), 1621 (C=N), 1604-1413 (C=C), 1279-1106 (C-N ve C-O), 872-691 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

*(E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin **106**'nın sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenileter **95** (0,200 g, 9,99x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) konuldu ve EtOH (10 mL) ilave edildi. Karışım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğurucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma 2-tiyofenkarbaldehit **105** (0,186 mL, 1,99x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi (renksiz olan karışımın rengi sarı renge döndü). Reaksiyon karışımı 70-80 ºC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı halde 4 sa. riflaks edildikten sonra sonlandırıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkanıp kurutulduktan sonra açık sarı renkli balık puluna benzer katı elde edildi (0,259 g, % 67, E.N. 164-166 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan):0,6, 0,9, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon, aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 4,4'-Diaminobibenzil (0,500 g) 70-80 ºC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 5 sa. süreyle ısıtıldı (0,925 g, % 95).
b) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında 10 sa. süresiyle karıştırıldı (0,325 g, % 83).

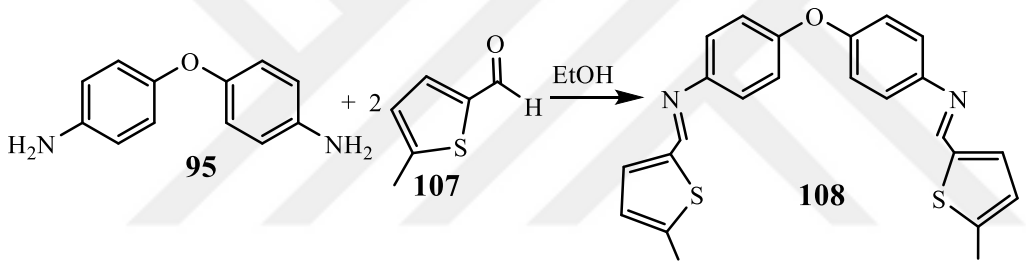
c) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 9 sa. süreyle karıştırıldı (0,341g, % 87).

IR (ν_{max} /cm^{-1}): 3081 (C-H aromatik), 2872 (CH alifatik), 1608 (C=N), 1591-1416 (C=C), 1276-1101 (C-N ve C-O), 844-691 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8,58 (t, 2H, HC=N), 7,50 (i, 2H, CH, tiyofen), 7,47 (i, 2H, CH, tiyofen), 7,24 (i, 4H, CH_{Ar}), 7,13 (bozulmuş ü, 2H, CH, tiyofen), 7,04-7,02 (bozulmuş i, 4H, CH_{Ar}).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 155,18 (oksijene bağlı aromatik karbonlar), 152,50 (C=N), 152,27 (C=N), 146,80, 142,90, 132,64, 132,37, 132,27, 130,70, 130,44, 130,03, 128,23, 127,63, 122,81, 122,33, 119,84, 119,22 Aromatik karbonlara ait.

*(E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin **108**'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenileter **95** (0,200 g, 9,99x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (10 mL) konuldu. Karışım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Karışıma 5-metiltiyofenkarbaldehit **107** (0,218 mL, 1,99x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi (bu esnada renksiz olan karışım önce koyu kahverengine ardından açık kahverengine dönüştü. 3 sa. riflaks edildikten sonra katı oluşumu gözlendi). Reaksiyon karışımı 70-80 ^oC'de, 6 sa. riflaks edildikten sonra sonlandırıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bırakıldıktan sonra çöken açık kahverengi katı süzülerek ayrıldı. Açık kahverengi katı ürün sırasıyla soğutulmuş EtOH (5 mL), Et_2O (5-10 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandı açık kahverengi katı ürüne elde edildi (0,349 g, % 84, E.N. 133-136 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan): 0,87 ve 0,6, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon, aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 4,4'-Diaminobibenzil (0,500 g) 70-80 ^{o}C'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 6 sa. süreyle ısıtıldı (0,871 g, % 84).

b) Oda sıcaklığında 10 sa. süresiyle karıştırıldı (0,338 g, % 81).

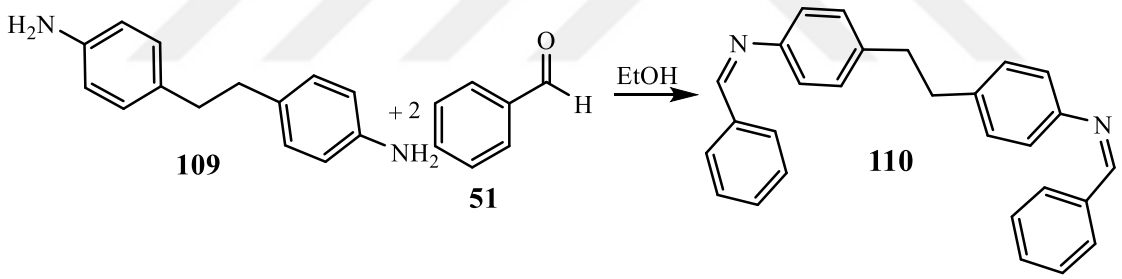
c) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 9 sa. süreyle karıştırıldı (0,303 g, % 72).

IR (ν_{max} /cm^{-1}): 3064 (C-H aromatik), 2909 (C-H alifatik), 1604 (C=N), 1582-1412 (C=C), 1274-1162 (C-N ve C-O), 878-674 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8,47 (t, 2H, HC=N) 7,26 (i, 2H, CH, 2-tiyofenil), 7,18 (i, 4H, CH_{Ar}), 7,02 (i, 4H, CH_{Ar}), 6,78 (bozulmuş i, 2H, CH, 2-tiyofenil), 2,53 (t, 6H, CH_3).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 156,63 (oksijene bağlı aromatik karbonlar), 152,61 (HC=N), 152,35 (HC=N), 147,07, 145,90, 140,80, 133,09, 132,62, 126,61, 122,76, 122,30, 119,78, 119,17 (Aromatik karbonlara ait), 16,46 (CH_3), 16,88 (CH_3).

*(E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil **110**'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminobibenzil **109** (0,200 g, 9,42x10^{-4} mol) 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (10 mL) konuldu. Karışım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılırken benzaldehit **51** (0,915 mL, 1,88x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak 70-80 ^{o}C'de 6 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra çöken açık kahverengi katı ürün karışımdan süzülerek ayrıldı. Katı ürün Et_2O (5 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkanıp kurutulduktan sonra açık kahverengi katı elde edildi. (0,348 g, % 95, E.N. 174-176 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan):0,7, 0,8 ve 0,4, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

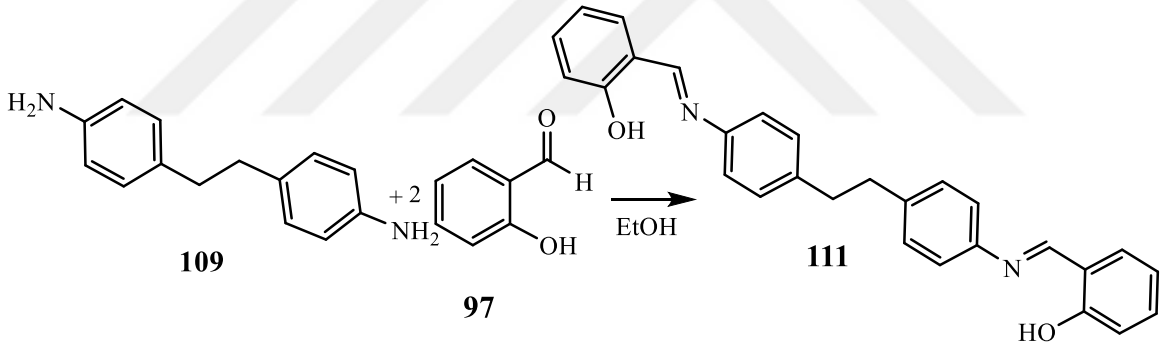
a) 4,4'-Diaminobibenzil (0,500 g), 70-80 ^{o}C'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 6 sa. süreyle ısıtıldı (0,803 g, % 87).
b) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında 14 sa. süreyle karıştırıldı (0,297 g, % 81)
c) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 10 sa. süreyle karıştırıldı (0,285 g, % 77).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3028 (CH aromatik), 2916 (CH alifatik), 1624 (C=N), 1595-1450 (C=C), 1190-1138 (C-N), 826-687 (C-H düzlem dışı eğilme, para ve mono sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8.47 (t, 2H, HC=N), 7,90 (t, 4H, CH_{Ar}), 7,47 (t, 6H, CH_{Ar}), 7,21-7,15 (d, 8H, CH_{Ar}), 2,96 (t, 4H, CH_2).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 160,54 (HC=N), 159,87 (HC=N) 150,01, 139,71, 136,39, 131,48, 131,37, 129,67, 129,17, 128,99, 128,77, 121,33, 120,78 (aromatik karbonlara ait), 37,88 (CH_2), 37,67 (CH_2).

*NE, N'E-Disalisilliden-4,4'-diaminobibenzil **111**'in sentezi*



109 **97** **111**

50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminobibenzil **109** (0,200 g, 9,42x10^{-4} mol) 4 Å moleküler elek (5-7 adet) konularak EtOH (10 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma salisilaldehit **97** (0,197 mL, 1,88x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 70-80 ^{o}C'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak 6 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım oda sıcaklığında bir gece bekletildikten sonra çöken açık sarı katı süzülerek karışımdan ayrıldı. Katı ürün soğutulmuş Et_2O (5-10 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandı ve kurutulduktan sonra açık sarı katı elde edildi (0,385 g, % 97, E.N. 231-233 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan): 0,8, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

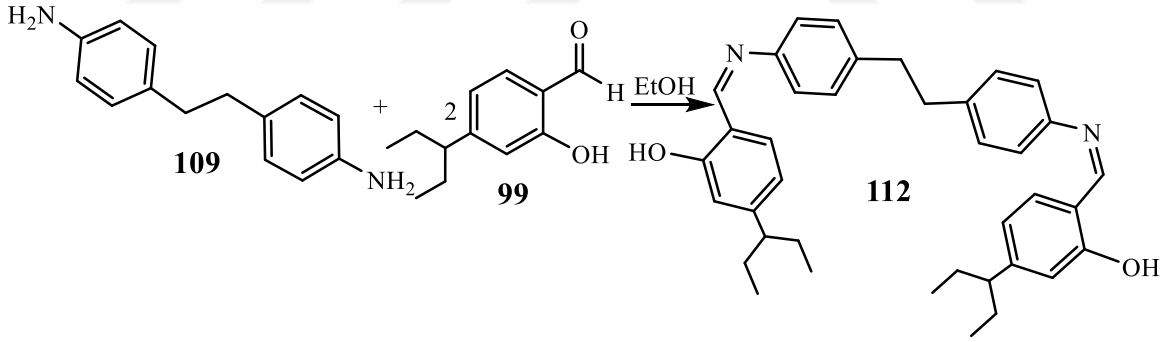
Bu reaksiyon aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 4,4'-Diaminobibenzil (0,500 g) 70-80 ºC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 6 sa. süreyle ısıtıldı (0,910 g, % 92).
b) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında 15 sa. süreyle karıştırıldı (0,293 g, % 74).
c) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 15 sa. süreyle karıştırıldı (0,317 g, % 80).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3065 (OH yayvan), 3029 (C-H aromatik), 2917 (C-H alifatik), 1615 (C=N), 1599-1409 (C=C), 1283-1112 (C-N ve C-O), 853-750 (C-H düzlem dışı eğilme, orto ve para ve sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 13,34 (t, 2H, OH) 8,63 (t, 2H, HC=N) 7,39 (ç, 4H, CH_{Ar}), 7,21 (i, 8H, CH_{Ar}), 7,00 (i, 2H, CH_{Ar}), 6,93 (üi, 2H, CH_{Ar}), 2,97 (t, 4H, CH_2).

*6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden)bis(metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol **112**'nin sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminobibenzil **109** (0,200 g, 9,42x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (15 mL) konuldu. Karışım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada (4-dietilamino)salisilaldehit **99** (0,364 g, 1,88x10^{-3} mol) parça parça karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak 70-80 ºC'de 6 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bırakıldıktan sonra süzüldü, kurutulduktan sonra açık kahverengi katı ayrıldı. Katı ürün n-heksan (5-10 mL) ile yıkandıktan sonra kurutuldu ve açık kahverengi katı elde edildi (0,425 g, % 80, E.N. 271-273 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan): 0,71, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

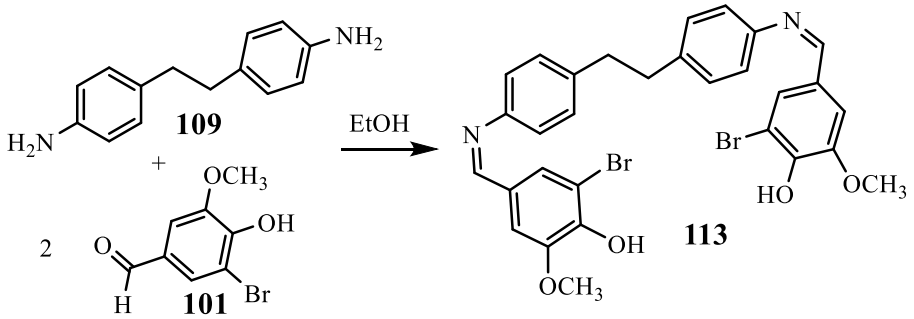
a) 4,4'-Diaminobibenzil (0,500 g), 70-80 ºC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 6 sa. süreyle ısıtıldı (1,162 g, % 88).
b) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında 14 sa. süreyle karıştırıldı (0,338 g, % 64).
c) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 11 sa. süreyle karıştırıldı (0,500 g, % 94).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3106 (OH), 3025 (CH aromatik), 2970 (CH alifatik), 1621 (C=N), 1578-1417 (C=C), 1235-1123 (C-N ve C-O), 897-696 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 13,90 (t, 2H, OH), 8,40 (t, 2H, HC=N), 7,16-7,12 (ç, 10H, CH_{Ar}), 6,21 (ii, 2H, CH_{Ar}), 6,17 (i, 2H, CH_{Ar}), 3,38 (d, 8H, N-CH_2), 2,92 (t, 4H, -CH_2), 1,19 (ü,12H, CH_3).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 164,57 (=C-OH), 159,97 (HC=N), 159,78 (HC=N), 151,83 (=C-N), 146,62 (=C-N), 139,15, 134,04, 133,45, 129,73, 129,18, 121,02, 120,44, 109,20, 103,95, 103,61, 100,37, 98,03, 97,77, 77,46, aromatik karbonlara ait, 45,35 (N-CH_2), 44,69 (N-CH_2), 44,03 (N-CH_2), 37,63 (CH_2-CH_2), 12,87 (CH_3).

4,4'-(1E,1'E)-(4,4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(2-bromo-6-metoksifenol) ***113****'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminobibenzil **109** (0,200 g, 9,42x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (15-20 mL) konuldu. Reaksiyon karışımı $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma 5-

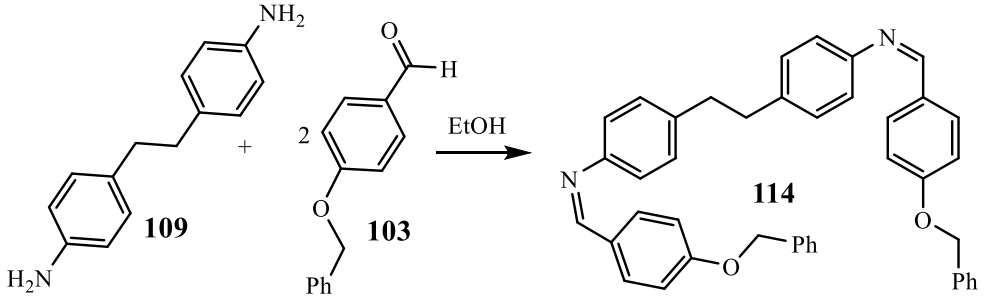
boromovanilin **101** (0,435 g, 1,88x10^{-3} mol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak 70-80 ^oC'de 6 sa. süreyle riflaks edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra süzüldü ve açık kahverengi katı ayrıldı. Katı soğutulmuş Et_2O (5 mL) ve n-heksan (5 mL) ile yıkanıp kurutulduktan sonra açık kahverengi katı elde edildi (0,546 g, % 90, E.N. 219-222 °C, R_f (% 50 EtOAc/n-Heksan): 0,43, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 4,4'-Diaminobibenzil (0,500 g), 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 6 sa. süreyle ısıtıldı (0,787 g % 52).
b) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında 12 sa. süreyle karıştırıldı (0,304 g, % 50).
c) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 10 sa. süreyle karıştırıldı (0,363g, % 60).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3110 (OH yayvan), 3025 (CH aromatik), 2940 (CH alifatik), 1621 (C=N) 1587-1417 (C=C), 1287-1159 (C-N ve C-O), 869-726 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

*(NE, N'E)-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(4-(benziloksi)benziliden)anilin **114**'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminobibenzil **109** (0,200 g, 9,42x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) konuldu ve üzerine EtOH (10 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma EtOH (10 mL)'da çözünmüş 4-benziloksibenzaldehit **103** (0,399 mL, 1,88x10^{-3} mol) ilave edildi (karışımın rengi koyu kahverenginden açık kahverengine dönüştü ve katı oluşumu gözlendi). Reaksiyon karışımı, 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak 6 sa.

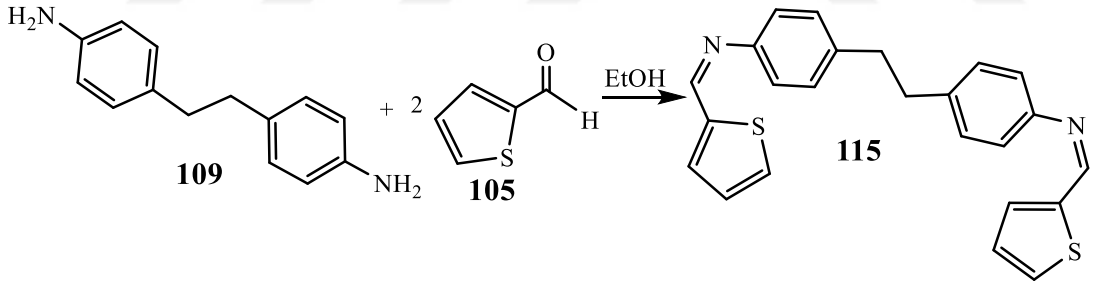
süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken krem rengi katı süzülerek karışımdan ayrıldı. Katı soğutulmuş Et_2O (5 mL) ve n-heksan (5 mL) ile yıkandıktan sonra kurutuldu ve parlak açık krem rengi katı elde edildi (0,480 g, % 85, E.N. 235-238 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan): 0,43, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Aynı reaksiyon, aynı oranlarda H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 4 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,473 g, % 83).

Bu reaksiyon aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi. 4 Å Moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanıldı ve saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında 12 sa. süreyle karıştırıldı (0,523 g, % 92).
b) 4,4'-Diaminobibenzil (0,200 g), oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 10 sa. süreyle karıştırıldı (0,375 g, % 66).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3033 (C-H aromatik), 2861 (C-H, alifatik), 1625 (C=N), 1600-1421 (C=C), 1245-1107 (C-N ve C-O), 883-694 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen)

(E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) ***115****'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminobibenzil **109** (0,200 g, $9,42x10^{-4}$ mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (10mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtmaya başlandı. Bu esnada karışıma 2-tiyofenkarbaldehit **105** (0,205 mL, $1,88x10^{-3}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 70-80 ºC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak geri soğutucu altında 10 sa. ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra çöken açık krem rengi katı süzülerek ayrıldı. Katı soğutulmuş Et_2O (5 mL) ve n-heksan (5 mL) ile yıkanıp kurtulduktan sonra bej rengi katı elde edildi. Çöken katı ürün olmadığı için ve ürün

süzüntüden elde edildi (0,138 g açık kahverengi, % 37 E.N. 177-179 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan): 0,436, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon aynı oranlarda 4 Å moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi. Saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

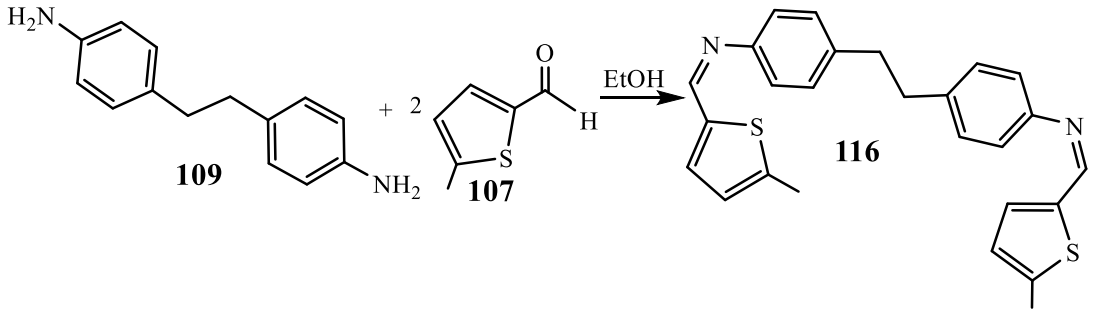
a) 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 7 sa. süreyle ısıtıldı (0,316, % 83).
b) Oda sıcaklığında 10 sa. süreyle karıştırıldı (0,313 g, % 83) .
c) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 8 sa. süreyle karıştırıldı (0,355 g, % 94).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3023 (C-H aromatik), 2916 (C-H, alifatik,), 1614 (C=N), 1584-1426 (C=C), 1232-1100 (C-N), 840-709 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8,57 (t, 2H, HC=N), 7,49-7,45 (ii, 4H, CH_{Ar}), 7,17-7,10 (ç, 10H, CH_{Ar}), 2, 93 (t, 4H, CH_2).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 152,74 (C=N), 152,49 (C=N), 149,34, 143,04, 139,75, 132,32, 132,07, 130,39, 129,65, 129,13, 128,15, 127,59, 121,38, 120,85 Aromatik karbonlara ait, 38,08 (CH_2), 37,60 (CH_2).

(E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) ***116****'nın sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminobibenzil **109** (0,200 g, 9,42x10^{-4} mol) 4 Å moleküler elek (5-7 adet) EtOH (10mL) konuldu. Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma 4-metiltiofenkarbaldehit **107** (0,205 mL, 1,88x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı 6 sa. riflaks edildikten sonra reaksiyonu sonlandırıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı süzülerek ayrıldı ve soğuk n-heksan (5-10 mL) ve Et_2O (5-10 mL) ile yıkandı. Kurutulduktan

sonra krem rengi katı elde edildi. Krem renkli katı EtOH: EtOAc (3:7) çözelti karışımı ile kristallendirildi (0,150 g, % 37, E.N. 175-177 °C, R_f (% 50 EtOAc/n-Heksan): 0,475 UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon aynı oranlarda 4 Å moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi. Saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

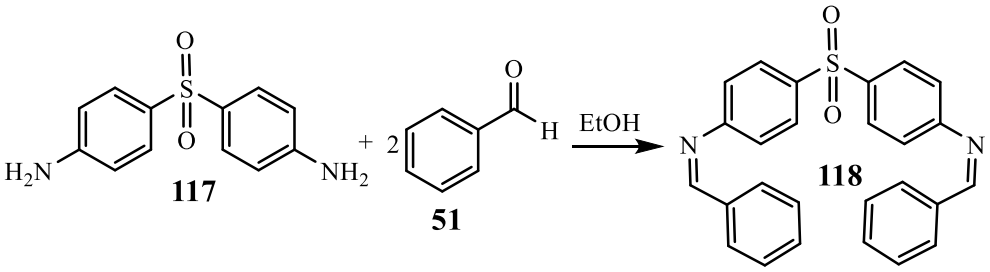
a) 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 7 sa. süreyle ısıtıldı (0,329 g, % 81).
b) Oda sıcaklığında 10 sa. süreyle karıştırıldı (0,381 g, % 94).
c) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 8 sa. süreyle karıştırıldı (0, 345 g, % 85).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3023 (C-H aromatik), 2921 (CH alifatik), 1613 (C=N), 1588- 1470 (C=C), 12401-1102 (C-N), 862-697 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8,45 (t, 2H, HC=N, majör izomer), 8,30 (t, 2H, HC=N, minör izomer), 7,26-6,98 (ç, 10H, CH_{Ar}), 6,77, 6,63 (i, 2H, CH_{Ar}), 2,91 (t, 4H, CH_2, majör izomer), 2,77 (t, 4H, CH_2, minör izomer), 2,53 (t, 6H, CH_3, majör izomer), 2,38 (t, 6H, CH_3, minör izomer).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 152,77 (C=N), 152,64 (C=N), 149,57, 145,81, 140,91, 139,49, 133,21, 132,31, 129,62, 129,05, 127,08, 126,01, 125,59, 121,41, 120,78 Aromatik karbonlara ait, 38,19 (CH_2), 37,62 (CH_2), 16,46 (CH_3), 15,81(CH_3).

(E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) ***118****'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenil **117** sülfon (0,200 g, 8,05x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (10 mL) konuldu. Karışım, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu karışıma, benzaldehit **51** (0,164 mL, 1,61x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri

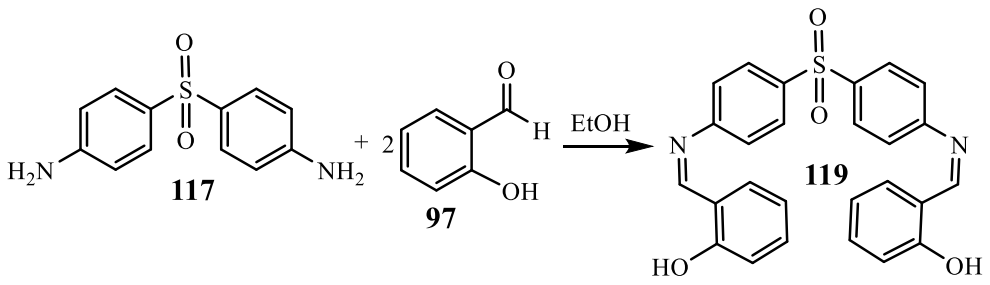
soğutucu altında 70-80 ºC'de 6 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken açık krem rengi katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve sırasıyla soğutulmuş EtOH (5 mL), Et_2O (5-10 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandı. (İTK analizi çöken katı az miktardaki katının saf olmadığı ve ürün olmadığını gösterdi). Süzüntüden oluşan açık sarı katı ürün Et_2O (3x5 mL) ile yıkandıktan sonra açık sarı katı elde edildi (0,210 g, % 61, E.N. 222-224 °C, R_f (% 50 EtOAc/n-Heksan): 0,2, 0,46, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Aynı reaksiyon H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 7 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,100 g, % 29, açık krem rengi katı).

Bu reaksiyon aynı oranlarda, 4 Å moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi. Saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 70-80 ºC' de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 6 sa. süreyle ısıtıldı (0,205 g, % 60).
b) Oda sıcaklığında 12 sa. süreyle karıştırıldı (0,215 g, % 63).
c) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 10 sa. süreyle karıştırıldı (0,131 g, % 38).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3058 (C-H aromatik), 2891 (CH alifatik), 1635 (C=N), 1587-1403 (C=C), 1281-1103 (C-N ve O=S), 879-670 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8,55 (t, 2H, HC=N, minör izomer), 8,53 (t, 2H, HC=N, majör izomer), 7,88-7,79 (ii, 4H, CH_{Ar}), 7,52-7,56 (ç, 4H, CH_{Ar}), 7,31 (i, 4H, CH_{Ar}), 6,59 (i, 4H, CH_{Ar}), 6,11 (t, 2H, CH_{Ar}).
^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 163,69 (C=N), 155,65 (=C-N), 154,10 (=C-S), 140,64, 136,02, 130,08, 129,62, 128,50, 128,31, 126,22, 122,67, 121,78, 114,20, 113,49, 112,93 aromatik karbonlara ait.

*(E,Z, E',Z')-4,4'-Di(salisilden)difenilsülfon **119**'un sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenil **117** sülfon (0,200 g, 8,05x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) konuldu ve üzerine EtOH (10mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma, salisilaldehit **97** (0,164 mL, 1,610x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi. (salisilaldehiti ilave ederken renksiz olan karışımın rengi açık sarıya döndü ve 5-10 dk içinde katı oluşmaya başladı). Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 70-80 ^oC'de 7 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken koyu sarı katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Katı ürün soğutulmuş Et_2O (5-10 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandıktan sonra koyu sarı katı edildi (0,273 g, % 74, % 74, E.N. 272-274 ^oC, R_f (% 50 EtOAc/n-Heksan): 0,82, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Aynı reaksiyon H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 7 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,363 g % 98).

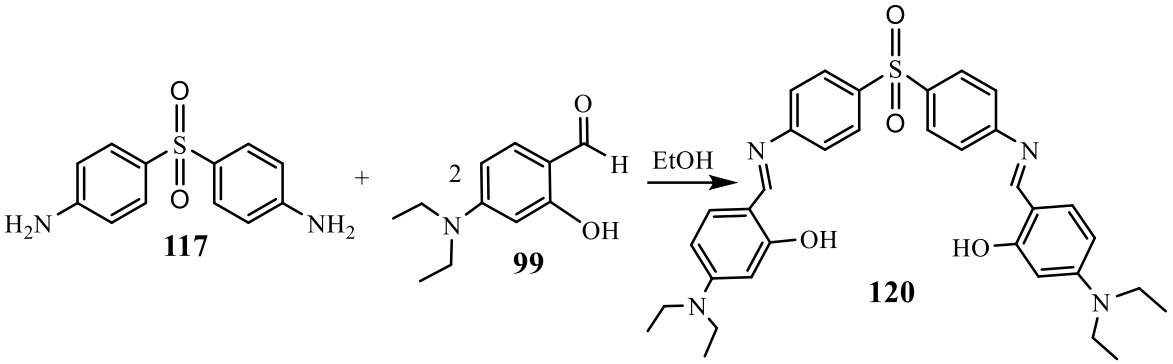
Bu reaksiyon aynı oranlarda, 4 Å moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi. Saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 6 sa. süreyle ısıtıldı (0,359 g, % 97).
b) Oda sıcaklığında 12 sa. süreyle karıştırıldı (0,286 g, % 77).
c) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 8 sa. süreyle karıştırıldı (0,355 g, % 96).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3226-3146 (OH), 3035 (CH aromatik), 2919 (CH alifatik), 1613 (C=N), 1588-1404 (C=C), 1278-1107 (C-N ve O=S), 848-704 (C-H düzlem dışı eğilme, orto ve para sübstitüe benzen ve C-S).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 12,35 (OH), 8,91 (t, 2H, HC=N majör izomer), 8,89 (t, 2H, HC=N minör izomer), 8,02-7,98 (ç, 4H, CH_{Ar}), 7,64 (bozulmuş ü, 2H, CH_{Ar}), 7,56-7,49 (ç, 4H, CH_{Ar}), 7,44-7,40 (ç, 2 H, CH_{Ar}), 6,95 (bozulmuş i, 2H, CH_{Ar}).

6,6'-((1E,Z, 1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis (3-(dietilamino)fenol) ***120****'nin sentezi*



50 mL'lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenil sülfon **117** (0,200 g, 8,054x10^{-4} mol) ve 4 Å moleküler elek (5-7 adet) konuldu ve üzerine EtOH (15 mL) ilave edildi. Karışım $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma 4-(dietilamino)salisilaldehit **99** (0,311 g, 1,610x10^{-3} mol) parça parça ilave edildi 4-(dietilamino)salisilaldehit **99** ilave ederken renksiz olan karışımın rengi koyu kahverengi oldu). Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak geri soğutucu altında 12 sa. ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken koyu kahverengi katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Katı sırasıyla soğutulmuş Et_2O (5-10 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandıktan sonra kurutuldu ve kiremit rengi katı edildi. Yapılan İTK analiziyle ürün, çöken katı olmadığı anlaşıldı. Süzüntüde oluşan katı ürün sırasıyla n-heksan (5 mL) ve EtOH (5 mL) yıkandıktan sonra açık kahverengi elde edildi (0,216 g, % 45, E.N. 216-218 ^oC, R_f (% 50 EtOAc/n-Heksan): 0,92, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Aynı reaksiyon H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 6 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,428 g, % 89).

Bu reaksiyon aynı oranlarda, 4 Å moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi. Saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

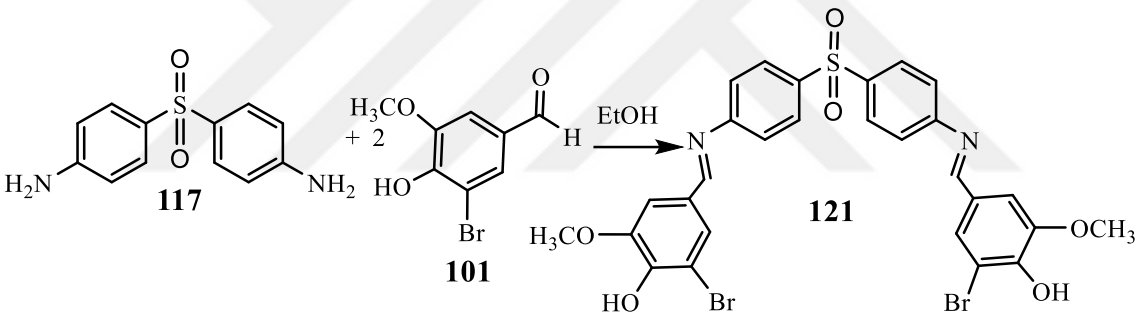
a) 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ tüpü kurutucu takılı geri soğutucu altında 8 sa. süreyle ısıtıldı (0,260 g, % 54).
b) Oda sıcaklığında 14 sa. süreyle karıştırıldı (0,374 g, % 77).
c) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 10 sa. süreyle karıştırıldı (0,442 g, % 92).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3345-3065 (OH, C-H aromatik, yayvan), 2973 (CH alifatik,), 1619 (C=N), 1580-1407 (C=C), 1244-1100 (C-N ve O=S), 837-679 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 13,19 (t, 2H, OH), 8,65 (t, 2H, HC=N minör izomer), 8,63 (t, 2H, HC=N majör izomer), 7,77 (i, 4H, CH_{Ar}), 7,50-7,26 (ç, 4H, CH_{Ar}), 6,58 (i, 2H, CH_{Ar}), 6,28 (i, 2H, CH_{Ar}), 6,09 (i, 2H, CH_{Ar}), 3,29 (d, 8H, CH_2), 1,05 (ü, 12H, CH_3).

^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 164,06 (C=N), 163,66 (C=N) 154,09 (=C-OH), 152,60 (=C-OH), 139,85 (=C-N), 135,26 (=C-N), 129,87, 129,10, 128,58, 126,35, 122,15, 113,55, 113,36, 109,08, 104,82, 97,18 Aromatik karbonlara ait, 44,53 (CH_2), 13,06 (CH_2).

4,4'-(1E, 1'E)-(4,4'-Sülfonilbis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis (2-bromo-6-metoksifenol) ***121****'in sentezi*



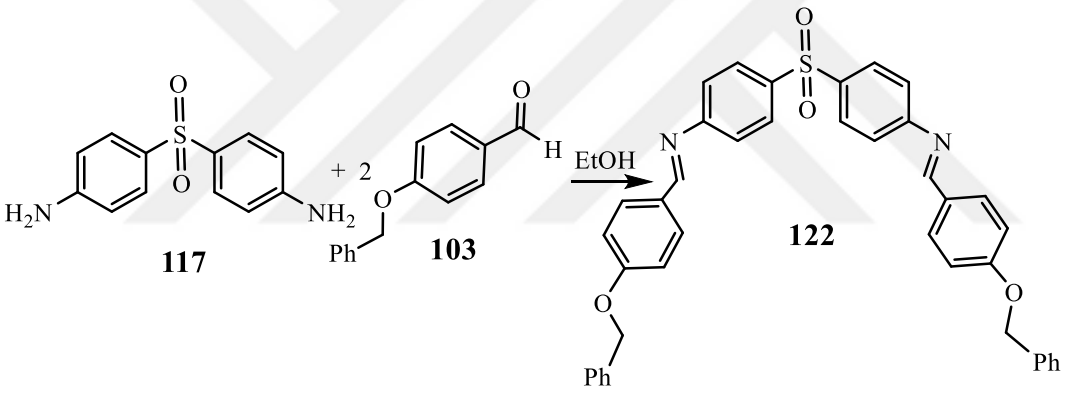
50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenil sülfon **117** (0,200 g, 8,05x10^{-4} mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (15 mL) konuldu. Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma 5-boromovanilin **101** (0,372 g, 1,61x10^{-3} mol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 70-80 ºC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak 12 sa. riflaks edildikten sonra reaksiyonu sonlandırıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı katı süzülerek karışımdan ayrıldı ve sırasıyla soğutulmuş Et_2O (5-10 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandı. (IR analiziyle ürünün çöken katı olmadığı, ürünün süzüntü içinde olduğu anlaşıldı) Süzüntüde oluşan koyu sarı katı ürün Et_2O (3x5 mL) ile yıkandıktan sonra koyu sarı katı elde edildi (0,239 g, % 44, E.N. 167-169 °C, R_f (% 50 EtOAc/n-Heksan): 0,89, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Aynı reaksiyon H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 6 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,376 g % 69, açık sarı katı).

Bu reaksiyon aynı oranlarda, 4 Å moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi. Saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

a) 70-80 ^oC' de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 8 sa. süreyle ısıtıldı (0,476 g, % 87).
b) Oda sıcaklığında 24 sa. süreyle karıştırıldı (0,4576 g, % 84).
c) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 16 sa. süreyle karıştırıldı (0,309 g, % 57).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3203 (OH), 3067 (CH aromatik), 2868 (CH, alifatik,), 1619 (C=N), 1606-1423 (C=C), 1298-1105 (C-N ve O=S), 888-668 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).

*(E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benziloksi)benzilidin)anilin **122**'nin sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenil **117** sülfon (0,200 g, $8,05x10^{-4}$ mol), 4 Å moleküler elek (5-7 adet) ve EtOH (10mL) konuldu. Karışım, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma, EtOH (10 mL)'da çözünmüş 4-benziloksibenzaldehit **103** (0,342 g, $1,61x10^{-3}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 70-80 ^oC'de 13 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra oluşan açık krem rengi katı, karışımdan süzülerek ayrıldı ve sırasıyla soğutulmuş Et_2O (5-10 mL) ve n-heksan (5-10 mL) ile yıkandıktan sonra açık krem rengi katı elde edildi (0,338 g, % 65, E.N. 258-261 °C, R_f (% 50 EtOAc/n-Heksan): 0,45 UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Aynı reaksiyon H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 8 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,351 % 68, açık sarı renkli katı.

Bu reaksiyon aynı oranlarda, 4 Å moleküler elek yerine susuz $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi. Saflaştırma esnasında, $MgSO_4$'ü uzaklaştırmak için ürün saf su (20 mL) ile yıkandı.

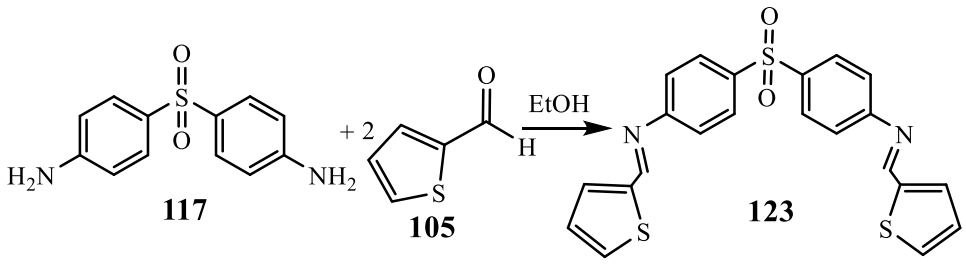
a) 70-80 ºC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında 8 sa. süreyle ısıtıldı (0,370 g, % 72).
b) Oda sıcaklığında 18 sa. süreyle karıştırıldı (0,172 g, % 33).
c) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 11 sa. süreyle karıştırıldı (0,293 g, % 57).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3066 (CH aromatik), 2867 (CH alifatik), 1619 (C=N), 1608-1408 (C=C), 1297-1104 (C-N ve O=S), 829-666 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8,46 (t, 2H, HC=N), 7,83 (ii, 4H, CH_{Ar}), 7,51(i, 4H, CH_{Ar}), 7,41-7,27 (ç, 8H, CH_{Ar}), 7,13 (ii, 4H, CH_{Ar}), 6,60-6,53 (ç, 4H, CH_{Ar}), 6,12 (i, 4H, CH_{Ar}), 5,19 (t, 4H, CH_2 minör izomer) 5,19 (t, 4H, CH_2 majör izomer).

^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 163,86 (C=N), 162,78 (C=N) 153,29, 136,87, 132,37, 131,50, 130,34, 129,90, 129,08, 128,67, 128,42, 122,24, 115,85, 115,75, 113,59, 113,38 aromatik karbonlara ait, 70,22 (CH_2) 70,04 (CH_2).

(E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) ***123****'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona 4,4'-diaminodifenil sülfon **117** (0,200 g, $8,05x10^{-4}$ mol) ve $MgSO_4$ (0,700 g) konuldu ve üzerine EtOH (10 mL) ilave edildi. Karışımı $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğurucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma 2-tiyofenkarbaldehit **105** (0,150 mL, $1,61x10^{-3}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 70-80 ºC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak 7 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve sırasıyla n-heksan (5-10 mL) ve saf su (20 mL) ile yıkanıp kurutulduktan sonra

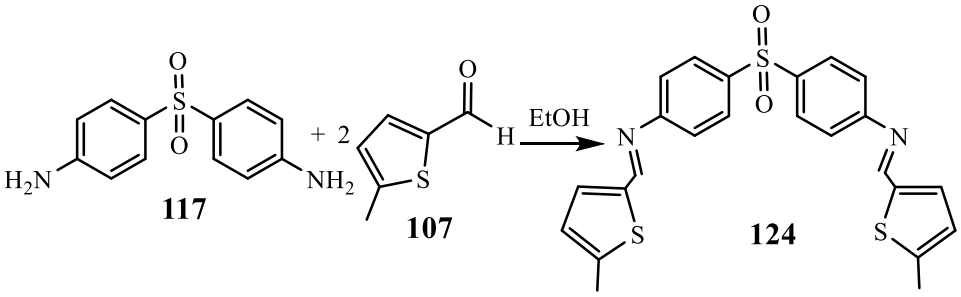
açık sarı renkli parlak katı elde edildi. (0,224 g, % 64, E.N. 224-226 °C, R_f (%50 EtOAc/n-heksan): 0,72, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon aynı oranlarda $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi.

a) Oda sıcaklığında 20 sa. süreyle karıştırıldı (0,144 g, % 41).
b) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 17 sa. süreyle karıştırıldı (0,205 g, % 58).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3099 C-H aromatik), 2882 (CH alifatik,), 1619 (C=N), 1587-1402 (C=C) 1297-1102 (C-N ve O=S), 830-669 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8,72 (t, 2H, HC=N majör izomer), 8,71 (t, 2H, HC=N minör izomer) 7,83-7,78 (ç, 6H, CH_{Ar}), 7,68 (t, 2H, CH_{Ar}), 5,51 (ii, 4H, CH_{Ar}), 7,30 (ii, 4H, CH_{Ar}), 7,20, (bozulmuş i, 2H, CH_{Ar}), 6,58 (ii, 4H, CH_{Ar}), 6,13 (t, 4H, CH_{Ar}).
^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 156,82 (C=N), 154,92, 154,14 (=C-N), 142,42, 140,66 (=C-S, tiyofen), 135,42, 132,89, 129,96, 129,28, 129,09, 129,02, 128,62, 128,46, 122,42, 113,58 aromatik karbonlar.

(E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) ***124****'ün sentezi*



50 mL'lik tek boyunlu bir balona 4,4'-diaminodifenil sülfon **117** (0,200 g, 8,05x10^{-4} mol) ve $MgSO_4$ (0,700 g) konuldu ve üzerine EtOH (10 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu esnada karışıma 5-metiltiyofenkarbaldehit **107** (0,175 mL, 1,61x10^{-3} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 70-80 ^oC'de $CaCl_2$ kurutucu tüpü takılı olarak 7 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı renkli katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve sırasıyla n-heksan (5-10 mL) ve saf su (20 mL) ile yıkanıp

kurutulduldulduktan sonra açık kahverengi katı elde edildi (0,255 g, % 68, E.N. 257-259 °C, R_f (%50 EtOAc/n-Heksan): 0,98, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

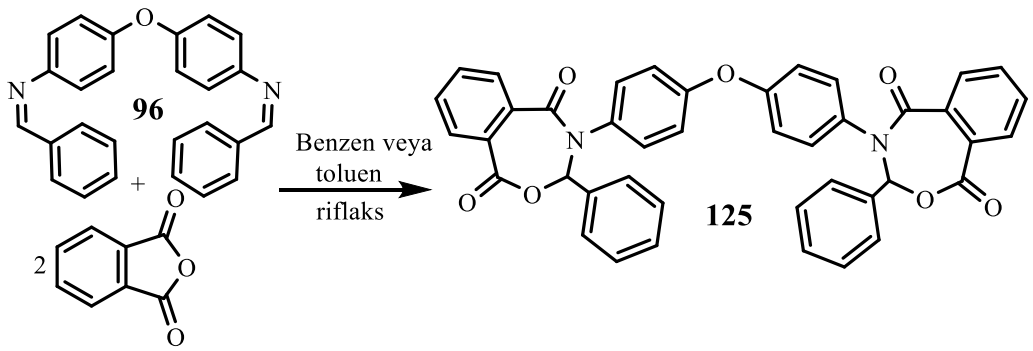
Bu reaksiyon aynı oranlarda $MgSO_4$ (0,700 g) kullanılarak aşağıdaki reaksiyon şartları altında tekrar edildi.

a) Oda sıcaklığında 20 sa. süreyle karıştırıldı (0,248 g, % 66) .
b) Oda sıcaklığında H_2SO_4 katalizörlü (1-2 damla) ortamda 16 sa. süreyle karıştırıldı (0,180 g, % 48).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3056 (C-H aromatik), 2975 (CH alifatik,), 1616 (C=N), 1592-1404 (C=C), 1297-1102 (C-N ve O=S), 856-654 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen ve C-S).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 8,60 (t, 2H, HC=N) 7,76 (i, 4H, CH_{Ar}), 7,53-7,48 (ç, 6H, CH_{Ar}), 7,29 (i, 4H, CH_{Ar}), 6,90 (t, 2H, CH_{Ar}), 6,57 (i, 4H, CH_{Ar}), 6,12 (t, 4H, CH_{Ar}).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (E, Z izomer karışımı): 156,60, (C=N), 155,04, 154,12, (=C-N), 147,36, 140,40, (=C-S, benzen), 136,04, (=C-S, tiyofen), 147,36, 129,92, 128,42, 127,68, 126,68, 122,39, 113,55 aromatik karbonlara ait, 16,20 (CH_3).

3.2.2. Bis-1,3-oksazepin Türevlerinin Sentezi

4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-fenil-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) ***125****'in sentezi*



Tek boyunlu balona (50 mL) ftalik anhidrit (0,157 g, $1,06x10^{-3}$ mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Ftalik anhidrit tamamen çözdüğünde karışıma, 10 mL benzen de çözünmüş bis-Schiff bazı **96** (0,200 g, $5,31x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı N_2 gazı atmosferi altında 70-80 °C'de 15 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra çöken açık sarı renkli katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Sarı katı benzen

(5 mL) ve heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra kurutuldu ve açık sarı katı elde edildi (0,2109 g, % 59, E.N. 163-166 °C, R_f (EtOH): 0,625, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

Bu reaksiyon aynı oranlarda aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi.

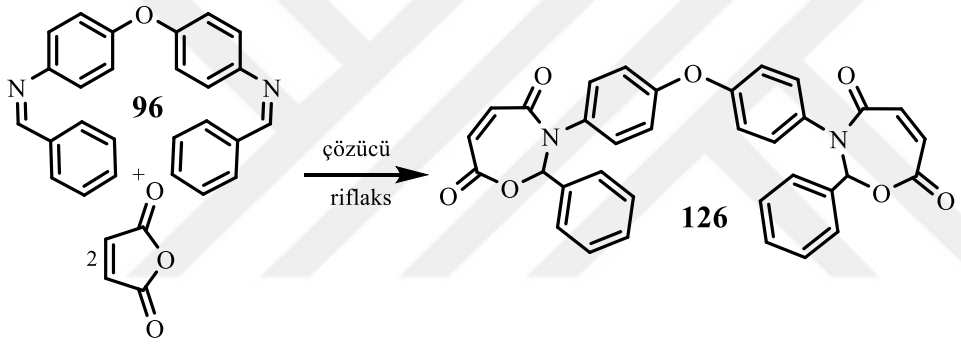
a) Benzende 23 sa. süreyle ısıtıldı (0,189 g, % 53).

b) Toluen içinde 15 sa. süreyle ısıtıldı (0,184 g, % 51).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3068 (C-H aromatik), 2088 (C-H), 1690 (C=O lakton), 1653 (C=O laktam) lakton ve laktam), 1601-1403 (C=C), 1252-1101 (C-N ve C-O-C), 875-672 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 10,28 (t, 2H, CH,oksazepin), 7,83 (bozulmuş i, 4H, CH_{Ar}) 7,66-7,58 (ç, 10H, CH_{Ar}), 7,53-7,48 (ç, 8H, CH_{Ar}), 6,95 (bozulmuş i, 4H, CH_{Ar}).

3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***126****'nın sentezi*



Tek boyunlu balona (50 mL) maleik anhidrit (0,104 g, $1,06x10^{-3}$ mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karışırken maleik anhidrit çözündü ve karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **96** (0,200 g, $5,31x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde 70-80 ºC'de geri soğutucu altında 11 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bırakıldıktan sonra çöken katı süzülerek karışımdan ayrıldı ve benzen (5 mL) ve heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra ve parlak sarı renkli katı elde edildi (0,221 g, % 73, E.N. 204-206 °C, R_f (EtOH): 0,46, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Aynı reaksiyonu 23 sat süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,230 g, % 75).

Bu reaksiyonu aşağıdaki reaksiyon şartları altında gerçekleştirildi.

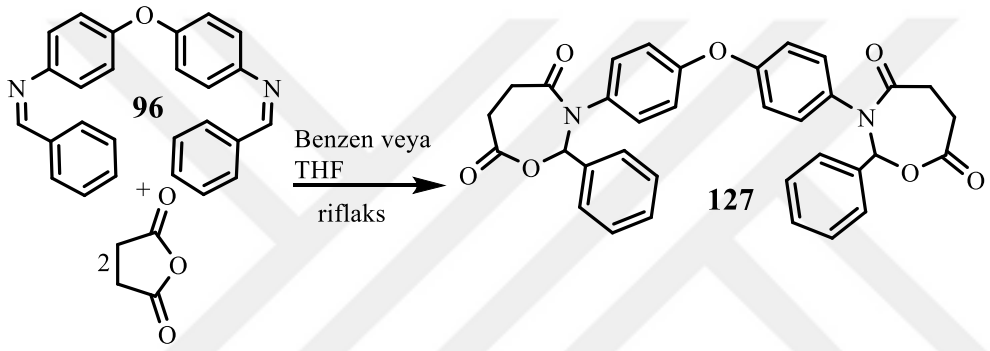
a) Bis-Schiff bazı **96** (0,200 g), 70-80 ºC'de toluen içinde 12,5 sa. süreyle ısıtıldı (0,159 g, % 52).

b) Bis-Schiff bazı **96** (0,150 g), 70-80 ^{o}C'de THF içinde 6 sa. süreyle ısıtıldı (0,1148 g, % 32).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3079 (C-H aromatik), 2920 (C-H alifatik), 1704 (C=O lakton), 1629 (C=O laktam), 1598-1492 (C=C), 1269-1174 (C-N ve C-O-C), 845-672 (C-H düzlem eğilme, dışı para sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 10,41 (t, 2H, CH, oksazepin), 7,88 (i, 4H, CH_{Ar}), 7,57 (t, 2H, CH_{Ar}), 7,48 (t, 4H, CH_{Ar}), 7,32 (i, 4H, CH_{Ar}), 6,94 (i, 4H, CH_{Ar}), 6,41 (i, 2H, =CH, oksazepin), 6,27 (i, 2H, CH, oksazepin)

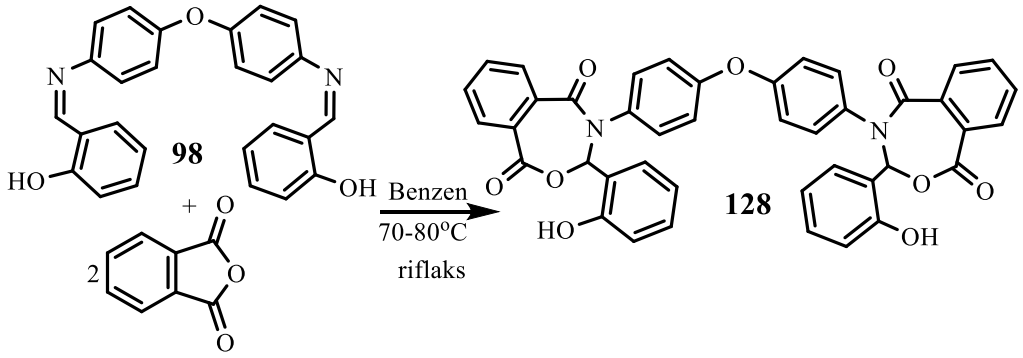
3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***127****'nin sentezi*



Tek boyunlu balona (50 mL) süksinik anhidrit (0,0782 g, 7,98x10^{-4} mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Süksinik anhidrit tamamen çözündüğünde karışıma, 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **96** (0,150 g, 3,99x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde 70-80 ^{o}C'de geri soğutucu altında 15 sa. ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımda süzülerek ayrıldı ve katı, benzen (5 mL) ve heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra beyaz katı elde edildi (0,167 g, % 72, E.N. 263-265 °C, R_f (EtOH): 0,468, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Aynı reaksiyonu 23 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,164, % 70). Bu reaksiyon aynı oranlarda, 70-80 ^{o}C'de THF içinde 14 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,157 g, % 68).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3065 (C-H aromatik), 2931 (C-H alifatik), 1690 (C=O lakton) 1670 (C=O laktam), 1648-1408 (C=C), 1272-1101 (C-N, C-O-C), 853-767 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5 -dien) ***128****'in sentezi*

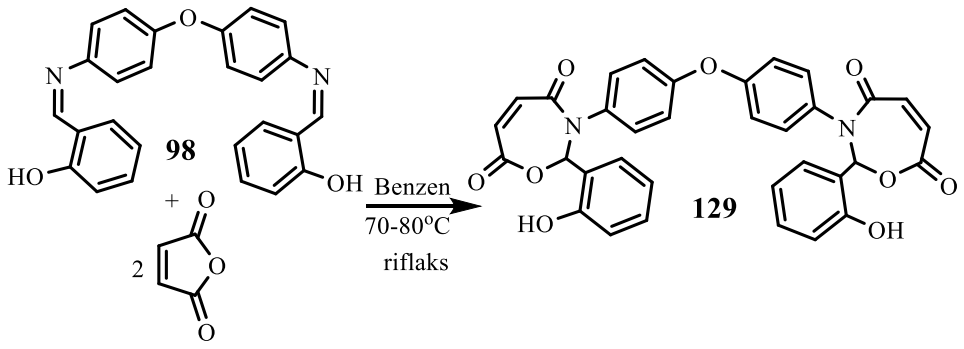


Tek boyunlu balona (50 mL) ftalik anhidrit (0,145 g, $9,79x10^{-4}$ mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışımı, geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Ftalik anhidrit tamamen çözündükten sonra karışıma, 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **98** (0,200 g, $4,89x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde 70-80 ^oC'de geri soğutucu altında 14 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve katı benzen (5 mL) ve heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra parlak sarı katı elde edildi (0,197 g, % 57, E.N. 186-188 °C, R_f (EtOH): 0,90, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3280 (OH), 3060 (C-H aromatik), 2990 (C-H alifatik), 1721 (C=O lakton) 1687 (C=O laktam), 1615-1406 (C=C), 1277-1107 (C-N ve C-O-C), 831-672 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 13,08 (t, 2H, OH), 10,33, 10,28 (t, 2H, CH, oksazepin), 8,92 (i, 2H, CH_{Ar}), 7,83 (i, 2H, CH_{Ar}), 7,70 (i, 2H, CH_{Ar}), 7,65-7,60 (bozulmuş ü, 2H, CH_{Ar}), 7,55-7,51 (ç, 2H, CH_{Ar}), 7,47-7,41 (ç, 4H, CH_{Ar}), 7,38-7,32 (ç, 2H, CH_{Ar}), 7,11 (i, 2H, CH_{Ar}), 7,04-7,01 (ç, 2H, CH_{Ar}), 6,96-6,90 (ç, 4H, CH_{Ar}).

3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***129****'un sentezi*

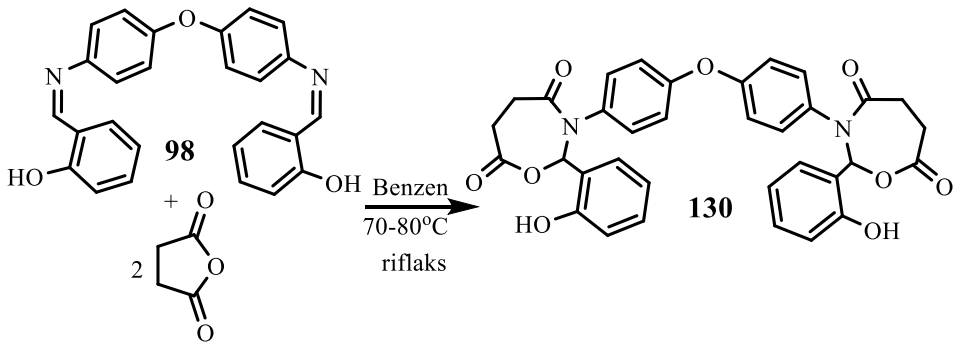


50 mL'lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,096 g, 9,79x10^{-4} mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında karışırken maleik anhidrit çözündü. Bu çözeltiye 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **98** (0,200 g, 4,89x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 °C'de 15 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Sarı katı, benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra kurtuldu ve açık sarı katı elde edildi (0,171 g, % 58, E.N. 203-205 °C, R_f (EtOH): 0,91, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3210 (OH), 3076 (C-H aromatik), 2976 (C-H alifatik), 1729 (C=O lakton), 1612 (C=O laktam), 157-1400 (C=C), 1280-1107 (C-N ve C-O-C), 825-736 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

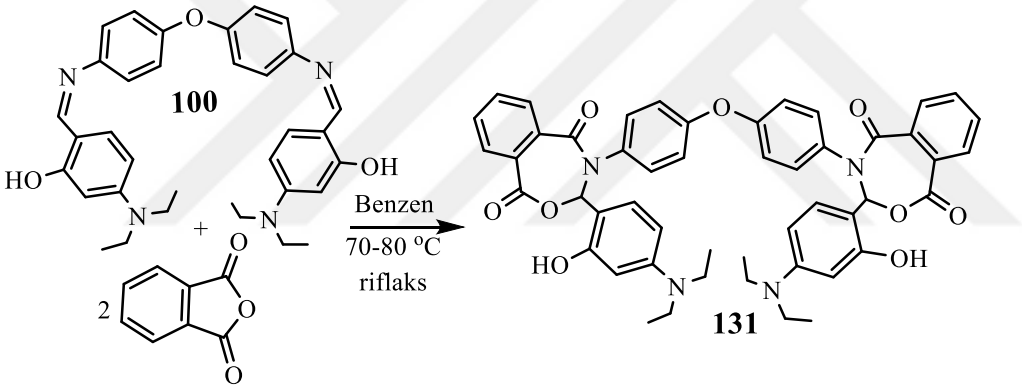
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 13,5 (t, 2H, OH) 10,52 (t, 2H, CH, oksazepin), 8,91 (i, 2H, CH_{Ar}), 7,86 (i, 4H, CH_{Ar}), 7,58 (ü, 2H, CH_{Ar}), 7,41 (ç, 2H, CH_{Ar}), 7,02 (i, 2H, CH_{Ar}), 6,91 (i, 4H, CH_{Ar}), 6,41 (i, 2H, =CH, oksazepin), 6,25 (i, 2H, =CH, oksazepin).

3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***130****'un sentezi*



50 mL'lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,098 g, 9,79x10^{-4} mol) konuldu. Üzerine benzen (10 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı ve süksinik anhidrit tamamen çözündüğünde karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **98** (0,200 g, 4,89x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 ^oC'de 15 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve ardından benzen (5 mL) ve heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra parlak sarı katı elde edildi. IR analizinde reaksiyon gerçekleşmediği ve elde edilen maddenin süksinik anhidrit ve Schiff bazı olduğu anlaşıldı. Aynı reaksiyon toluen ve THF de 23 sa. süreyle tekrar edildi fakat reaksiyon gerçekleşmedi.

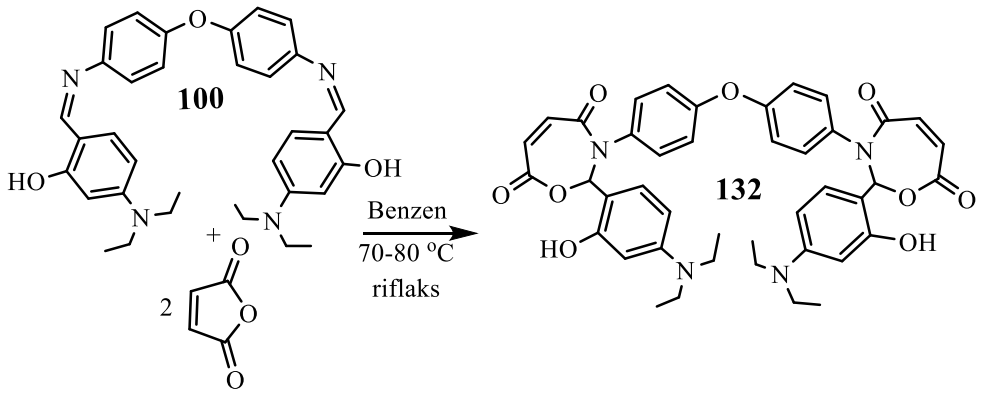
4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e] [1,3]oksazepin-1,5-dien) ***131****'in sentezi*



Tek boyunlu balona (50 mL) ftalik anhidrit (0,080 g, 5,44x10^{-4} mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Ftalik anhidrit tamamen çözündükten sonra karışıma, 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **100** (0,150 g, 2,72x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 ^oC'de 22 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Sarı katı n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra açık sarı katı elde edildi (0,027 g, % 12, E.N. 148-150 °C, R_f (EtOH): 0,899, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 32103 (OH), 3057(C-H aromatik), 2976 (C-H alifatik), 1715 (C=O, lakton 1606 (C=O laktam), 1520-1408 (C=C), 1286-1129 (C-N ve C-O-C), 828-86 (C-H düzlem dışı eğilme para sübstitüe benzen).

3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***132****'nin sentezi*

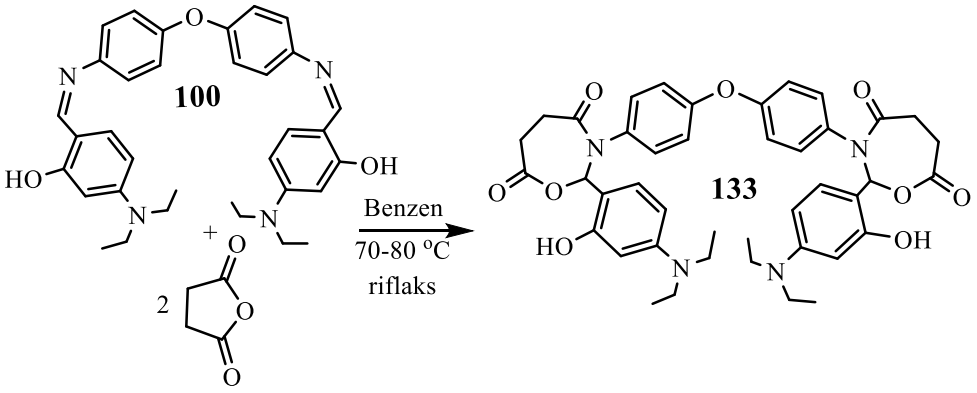


50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,053 g, $5,44x10^{-4}$ mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildi. Karışımı oda sıcaklığında karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **100** (0,150 g, $2,72x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde, geri soğutucu altında 70-80 °C'de 19 sa. ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve katı, benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra koyu kahverengi katı elde edildi (0,126 g, % 62, E.N. 112-115 °C, R_f (EtOH): 0,80, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Bu reaksiyon aynı şartları altında 22 sa. süreyle tekrar edildi (0,117 g, % 13).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3202-3043 (OH yayvan, C-H aromatik), 2976 (C-H), 1718 (lakton C=O), 1606 (C=O laktam), 1517-1433 (C=C), 1230-1129 (C-N ve C-O-C), 822-691(C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 11,21 (t, 2H, OH yayvan) 9,56 (t, 2H, CH, oksazepin), 8,65 (i, 2H, CH_{Ar}), 7,42 (bozulmuş, 4H, CH_{Ar}), 7,31 (i, 4H, CH_{Ar}), 7,08-7,05 (ç, 4H, CH_{Ar}), 6,40 (i, 2H, CH_{Ar}), 6,13 (i, 2H, =CH, oksazepin), 6,09 (i, 2H, =CH, oksazepin), 3,40 (ç, 4H, CH_2)**,** 1,09 (ü, 6H, CH_3).

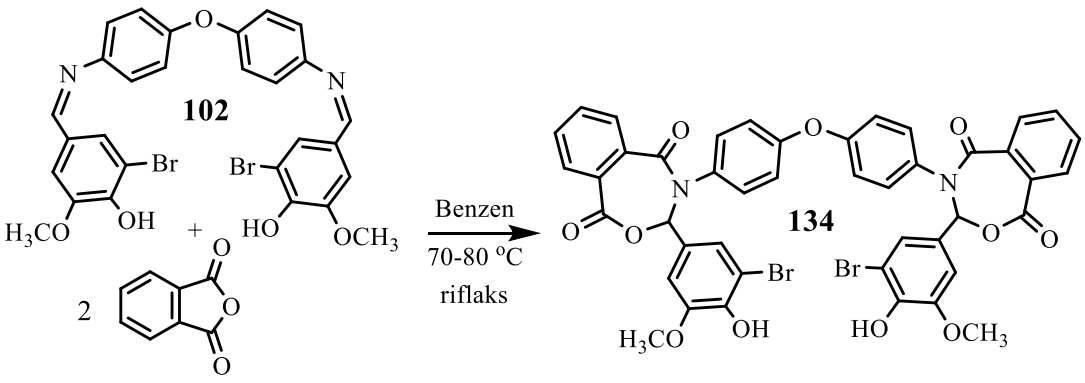
3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***133****'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,073 g, 7,2x10^{-4} mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Süksinik anhidritin çözündüğünde bu karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **100** (0,200 g, 3,6x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde geri soğutucu altında, 70-80 °C'de 21 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekleyen karışımdan çöken katı süzülerek ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra koyu sarı katı elde edildi (0,192 g, % 70), E.N. 118-120 °C, R_f (EtOH): 0,65, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3182-3045 (OH yayvan, C-H aromatik), 2970 (C-H alifatik), 1721 (C=O, lakton), 1682 (C=O laktam), 1584-1422 (C=C), 1297-1127 (C-N ve C-O-C), 831-786 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

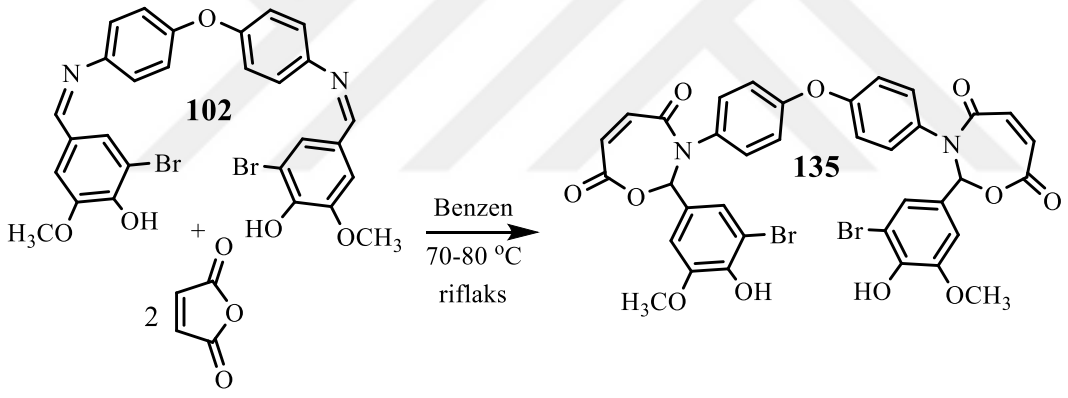
4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-3,4-dihidrobenzo [e][1,3]oksazepin-1,5-dien) ***134****'ün sentezi*



50 mL'lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,095 g, 6,3x10^{-4} mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Ftalik anhidritin tamamen çözünmesi sağlandı. Bu karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **100** (0,150 g, 2,72x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 ^oC'de 22 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve ardından n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra koyu sarı katı elde edildi (0,173 g, % 59, E.N. 138-140 °C, R_f (EtOH): 0,62, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3274 (yayvan OH), 3071 (C-H aromatik), 2935 (C-H alifatik), 1707 (C=O, lakton), 1655 (C=O laktam), 1597-1408 (C=C), 1246-1165 (C-N ve C-O-C), 831-677 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

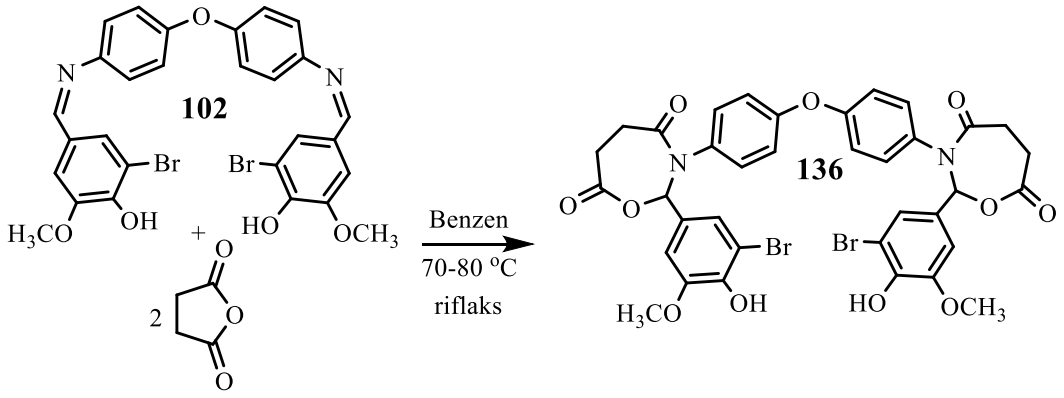
3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***135****'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,063 g, 6,3x10^{-4} mol) ve benzen (20 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karışırken, maleik anhidrit çözündü ve üzerine bis-Schiff bazı **102** (0,200 g, 3,1x10^{-4} mol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında, 70-80 ^oC'de 22 sa. ısıtıldı (İTK kontrol) Bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra karışımdan çöken katı, süzülerek ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra koyu sarı katı elde edildi (0,185 g, % 70, E.N. 172-174 ^oC, R_f (EtOH): 0,87, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3286-3021 (yayvan, OH, C-H aromatik), 2973 (C-H alifatik), 1712 (C=O lakton), 1620 (C=O laktam), 1584-1419 (C=C), 1286-1132 (C-N ve C-O-C), 845-677 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

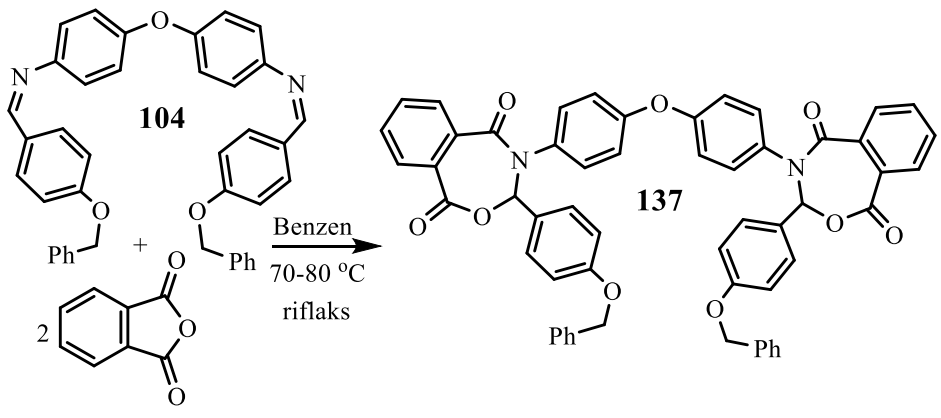
3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-1,3-oksazepin-4,7 -dien) ***136****'nın sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,064 g, 6,3 x10^{-4} mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Süksinik anhidritin çözündüğünde bu karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **102** (0,200 g, 3,2x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde geri soğutucu altında, 70-80 ºC'de 23 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekleyen karışımda çöken katı süzülerek ayrıldı. Katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra koyu sarı katı elde edildi (0,181 g, % 68), E.N. 212-214 °C, R_f (EtOH): 0,84, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3286-3033 (OH yayvan, C-H aromatik), 2935 (C-H alifatik), 1692 (C=O lakton), 1652 (C=O laktam), 1623-1417 (C=C), 1289-1101 (C-N ve C-O-C), 848-613 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

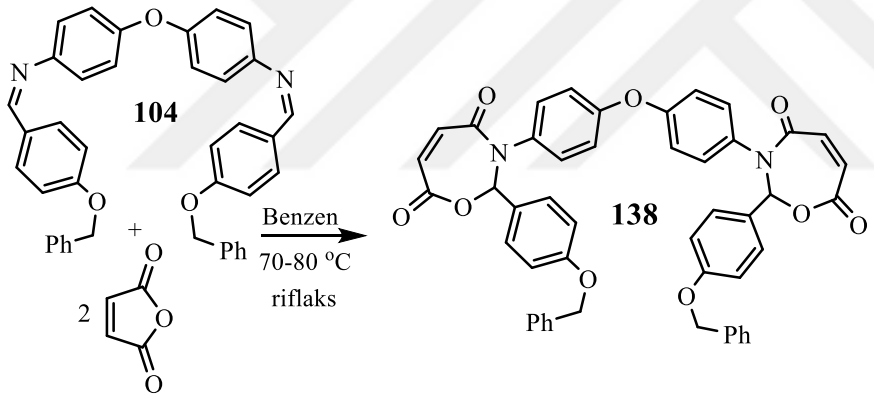
4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(benziloksi)fenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin -1,5-dien) ***137****'nin sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,1006 g, $6,7x10^{-4}$ mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildikten sonra geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Ftalik anhidrit çözündüğü bu karışıma, 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **104** (0,200 g, $3,3x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde geri soğutucu altında, 70-80 ^oC'de 22 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında beklenen karışımdan çöken katı süzülerek ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra bej rengi katı elde edildi (0,179 g, % 59, E.N. 248-250 ^oC, R_f (EtOH): 0,848, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3062 (C-H aromatik), 2862 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1655 (C=O laktam), 1606-1405 (C=C), 1281-1104 (C-N ve C-O-C), 871-694 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

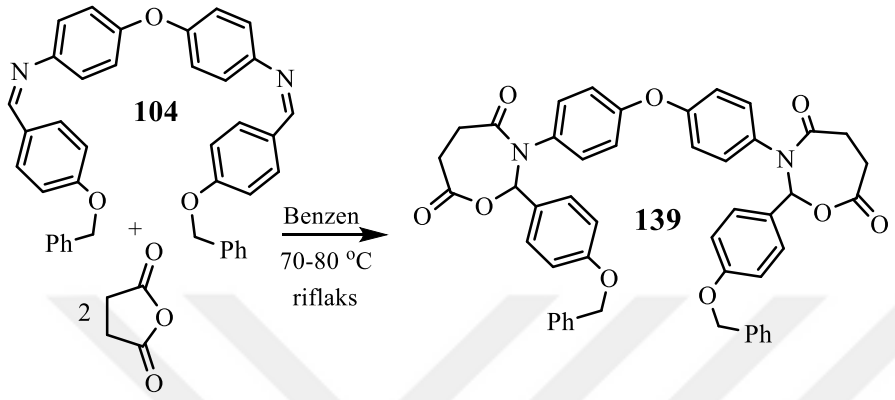
*3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) **138**'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,066 g, $3,39x10^{-4}$ mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında karışırken maleik anhidrit çözündü. Bu karışıma, 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **104** (0,200 g, $6,7x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde geri soğutucu altında, 70-80 ^oC'de, 22 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığına bırakıldıktan sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldıktan sonra katı n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve açık sarı renkli katı elde edildi (0,186 g, % 69, E.N.192-194 ^oC, R_f (EtOH): 878, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3068 (C-H aromatik), 2862 (C-H alifatik), 1710 (C=O lakton), 1659 (C=O laktam), 1626-1406 (C=C), 1238-1163 (C-N ve C-O-C), 875-694 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

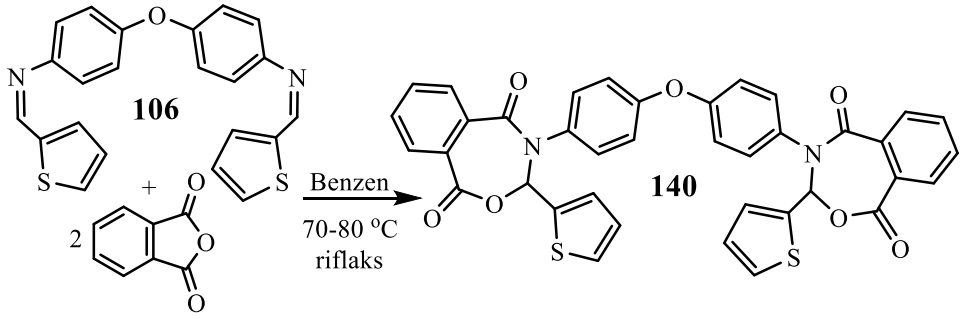
3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***139****'un sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,068 g, $6,7x10^{-4}$ mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildikten sonra karışım ısıtılmaya başlandı. Bu esnada süksinik anhidrit çüzündü. Bu karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **104** (0,200 g $3,39x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 22 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekleyen karışımdan çöken katı süzülerek ayrıldıktan sonra katı benzen (5 mL) ve heksan (10 mL) ile yıkandı ve bej rengi katı elde edildi (0,185 g, % 69, E.N. 253-255 °C, R_f (EtOH): 0,94, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

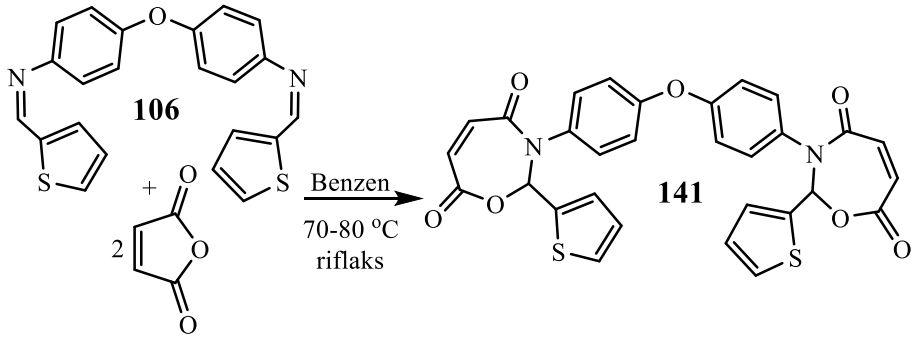
IR (v_{max}/cm^{-1}): 3037 (C-H aromatik), 2864 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1654 (C=O laktam), 1620-1414 (C=C), 1280-1107 (C-N ve C-O-C), 850-691(C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(tiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) ***140****'ın sentezi*



Tek boyunlu balona (50 mL) ftalik anhidrit (0,114 g, $7{,}7 \times 10^{-4}$ mol) benzen (10 mL) konuldu. Karışım, geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Ftalik anhidrit çözündükten sonra karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **106** (0,150 g, $3{,}86 \times 10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 °C'de, 23 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı katı karışımdan süzülerek ayrıldıktan sonra n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve açık sarı renkli katı elde edildi (0,160 g, % 64), E.N. 160-163 °C, R_f (EtOH): 0,45, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).
IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3042 (C-H aromatik), 2900 (C-H alifatik), 1688 (C=O lakton), 1652 (C=O laktam), 1602-1404 (C=C), 1271-1101 (C-N ve C-O-C), 875-672 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***141****'in sentezi*

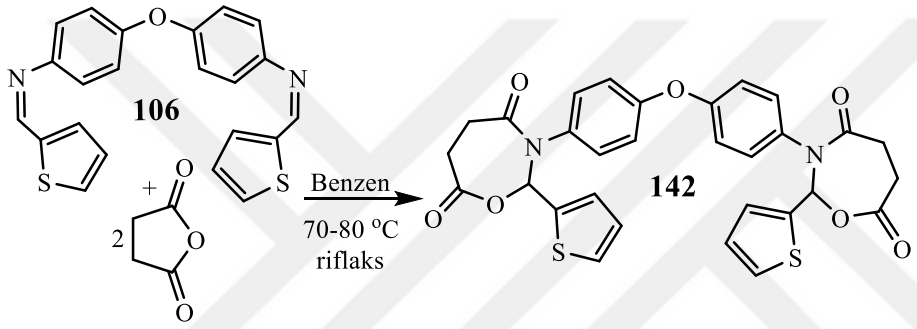


50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,0758 g, $7{,}72 \times 10^{-4}$ mol) konuldu ve üzerine 10 mL benzen ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında karıştırılarak anhidritinin çözünmesi sağlandı. Bu karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **106** (0,150 g,

3,8x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde geri soğutucu altında, 70-80 ^{o}C'de 23 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı süzülerek karışımdan ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra sarı renkli katı elde edildi (0,1639 g, % 72), E.N. 167-169 °C, R_f (EtOH): 0,483, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3097 (C-H aromatik), 2866 (C-H alifatik), 1713 (C=O lakton), 1694 (C=O laktam), 1624-1407 (C=C), 1262-1173 (C-N ve C-O-C), 878-677 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

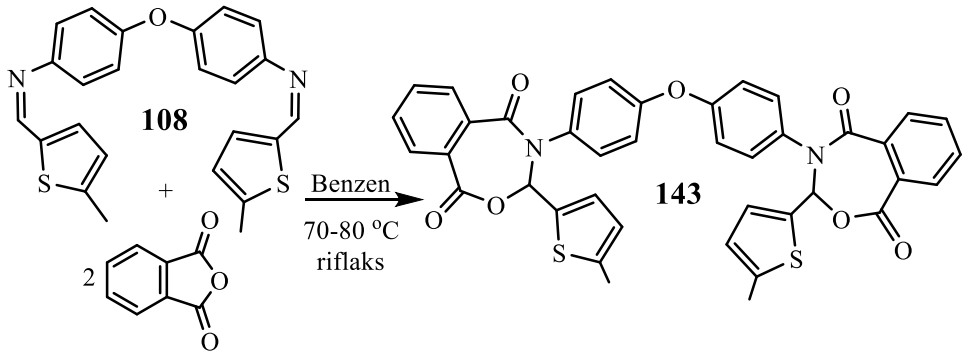
3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***142****'nin sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,103 g, 1,02x10^{-3} mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Maleik anhidrit çözündükten sonra karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **106** (0,200 g, 5,14x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde geri soğutucu altında, 70-80 ^{o}C'de 21 sa. süresince ısıtıldı (İTK kontrol). Bir gece oda beklenen karışımda çöken katı süzülerek ayrıldı. Katı, benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra açık sarı katı elde edildi (0,263 g, % 86), E.N. 192-194 °C, R_f (EtOH): 0,82, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3036 (C-H aromatik), 2875 (C-H alifatik), 1696 (C=O lakton), 1655 (C=O laktam), 1608-1428 (C=C), 1276-1101 (C-N ve C-O-C), 844-694 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

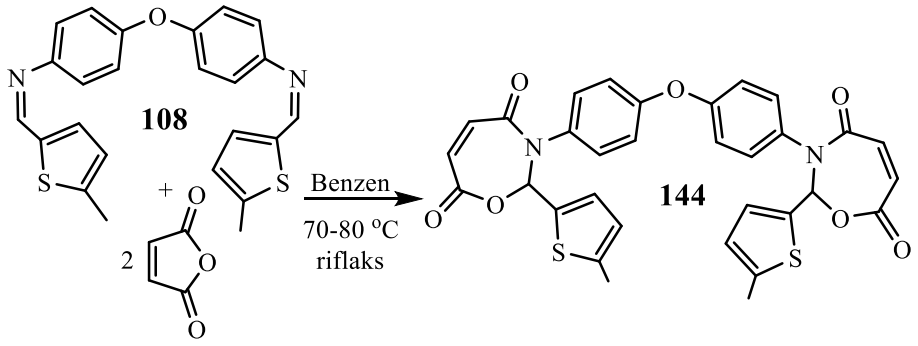
4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(5-metiltiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin -1,5-dien) ***143****'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,142 g, $9{,}6x10^{-4}$ mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Ftalik anhidrit çözünmüş olan karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **108** (0,200 g, $4{,}8x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde geri soğutucu altında, 70-80 °C'de 21 sa. süresince ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı süzülerek ayrıldı. Süzülen katı, benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra açık sarı renkli katı elde edildi (0,197 g, % 57), E.N. 148-150 °C bozunma, R_f (EtOH): 0,81, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3051 (C-H aromatik), 2870 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1651 (C=O laktam), 1601-1406 (C=C), 1269-1146 (C-N ve C-O-C), 878-672 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***144****'ün sentezi*

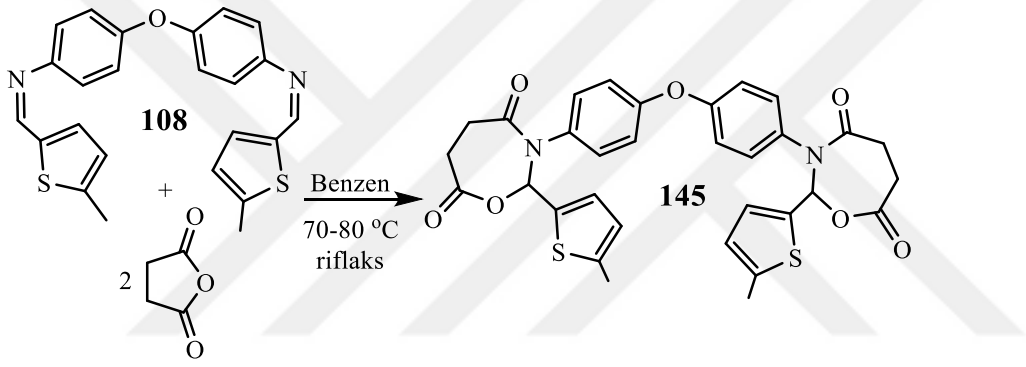


50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,094 g, $9{,}6x10^{-4}$ mol) konuldu ve üzerine benzen (10 mL) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında karışırken maleik anhidrit

çözündü ve karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **108** (0,200 g, 4,8x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde geri soğutucu altında, 70-80 ^oC'de 21 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol) Bir gece oda sıcaklığında beklenen karışımda çöken katı süzülerek ayrıldıktan sonra benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve sarı renkli katı elde edildi (0,152 g, % 51), E.N. 197-200 °C bozunma, R_f(EtOH): 0,932, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3085 (C-H aromatik), 2956 (C-H alifatik), 1704 (C=O lakton), 1629 (C=O laktam), 1598-1400 (C=C), 1269-115 (C-N ve C-O-C), 845-677 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

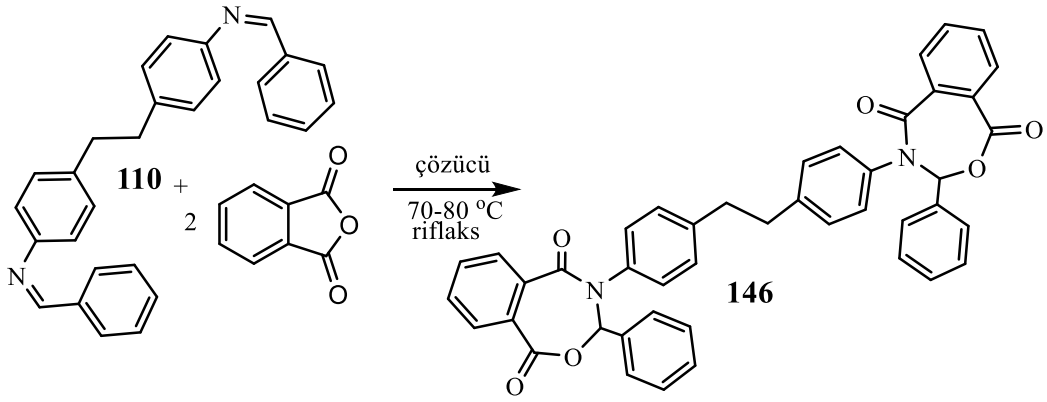
3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***145****'in sentezi*



50 mL'lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,096 g, 9,6x10^{-4} mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım, geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Süksinik anhidrit çözündükten sonra karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **108** (0,200 g, 4,8x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 ^oC'de 21 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bırakıldıktan sonra karışımda çöken katı süzülerek ayrıldı. Katı, benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra sarı renkli katı elde edildi (0,077 g, % 26), E.N. 200-204 °C bozunma, R_f (EtOH): 0,84, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3046 (C-H aromatik), 2931 (C-H alifatik), 1687 (C=O lakton), 1651 (C=O laktam), 1609-1411 (C=C), 1280-1163 (C-N ve C-O-C), 831-701 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

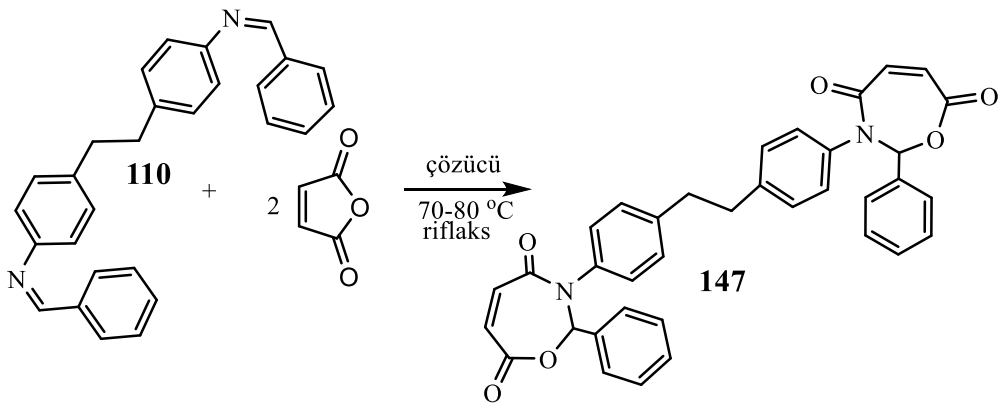
4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-fenil-3,4-dihidrobenz[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) ***146****'nın sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,114 g, $7{,}7x10^{-4}$ mol) ve benzen (15 mL) konuldu. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu karışıma, bis-Schiff bazı **110** (0,150 g, $3{,}8x10^{-4}$ mol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 70-80 °C'de N_2 gazı atmosferi altında 22 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Reaksiyon karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra karışımdan çöken katı süzülerek ayrıldı. Süzülen katı, EtOH (10 mL) ile yıkandı ve kurutulduktan sonra açık kahverengi katı elde edildi (0,200 g, % 75), E.N. 280-282 °C bozunma, R_f (EtOH): 0,95, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Bu reaksiyonu aynı oranlarda THF (10 mL) içinde 21 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0, 190 g, % 71).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3034 (C-H aromatik), 2917 (C-H alifatik), 1712 (C=O lakton), 1654 (C=O laktam), 1406 (C=C), 1244-1146 (C-N ve C-O-C), 825-675 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

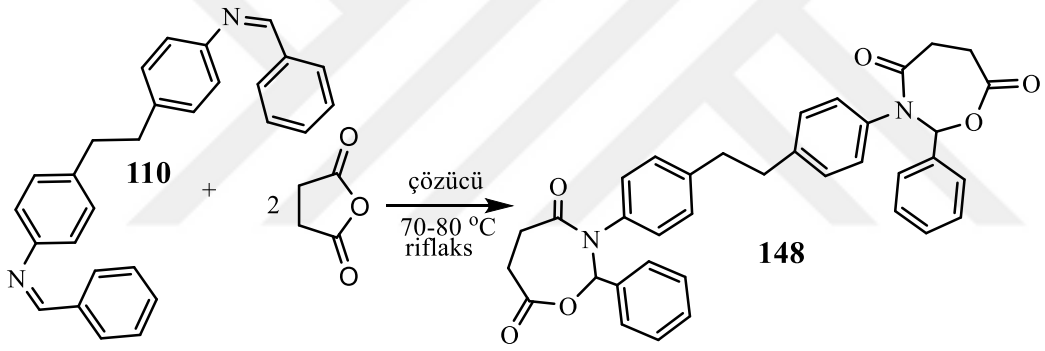
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***147****'nin sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,076 g, $7{,}7x10^{-4}$ mol) ve benzen (15 mL) konuldu. Karışımı oda sıcaklığında karışırken maleik anhidrit çözündükten sonra bu karışıma, bis-Schiff bazı **110** (0,150 g, $3{,}8x10^{-4}$ mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 70-80 ^{o}C'de N_2 gazı atmosferi altında 22 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve EtOH (10 mL) ile yıkandı. Kurutulduktan sonra açık krem rengi katı elde edildi (0,1306 g, % 58), E.N. 228-230 ^{o}C bozunma, R_f (EtOH): 0,75, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Bu reaksiyonu aynı oranlarda THF içinde 6 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,113 g, % 50).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3090 (C-H aromatik), 2859 (C-H alifatik), 1696 (C=O lakton), 1629 (C=O laktam), 1573-1408 (C=C), 1244-1146 (C-N ve C-O-C), 825-675 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen)

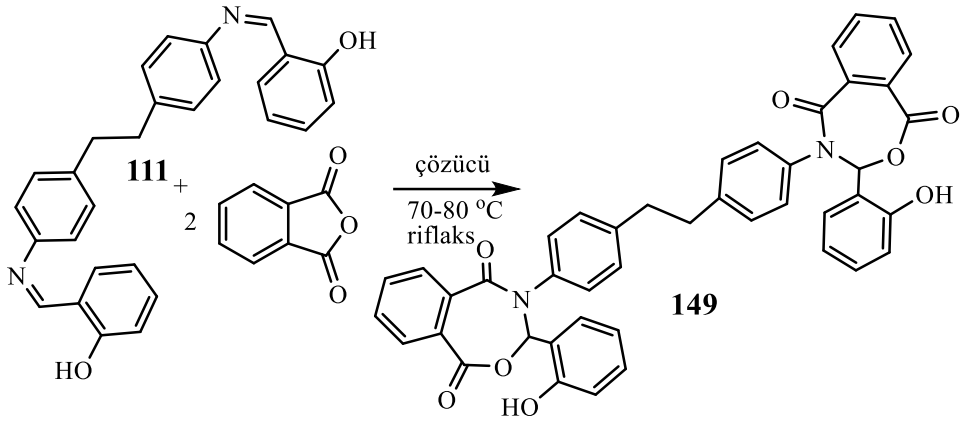
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***148****'in sentezi*



50 mL' lik tek bir boyunlu balona süksinik anhidrit (0,077 g, $7{,}7x10^{-4}$ mol) ve benzen (15 mL) konuldu. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Bu karışıma, bis-Schiff bazı **110** (0,150 g, $3{,}8x10^{-4}$ mol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 70-80 ^{o}C'de N_2 gazı atmosferi altında 22 sa. riflaks edildi (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve EtOH (10 mL) ile yıkandıktan sonra açık kahverengi katı elde edildi (0,090 g, % 40), E.N. 280-284 ^{o}C bozunma, R_f (EtOH): 0,76, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif). Bu reaksiyon aynı oranlarda THF içinde 23 sa. süreyle riflaks edilerek tekrar edildi (0,1407 g, % 62).

IR (v_{max}/cm^{-1}): IR (v_{max}/cm^{-1}): 3043 (C-H aromatik), 298 (C-H alifatik), 1690 (C=O lakton), 1659 (C=O laktam), 1598-1406 (C=C), 1280-1101 (C-N ve C-O-C), 828-689 (C-H düzlem dışı eğilme, mono ve para sübstitüe benzen).

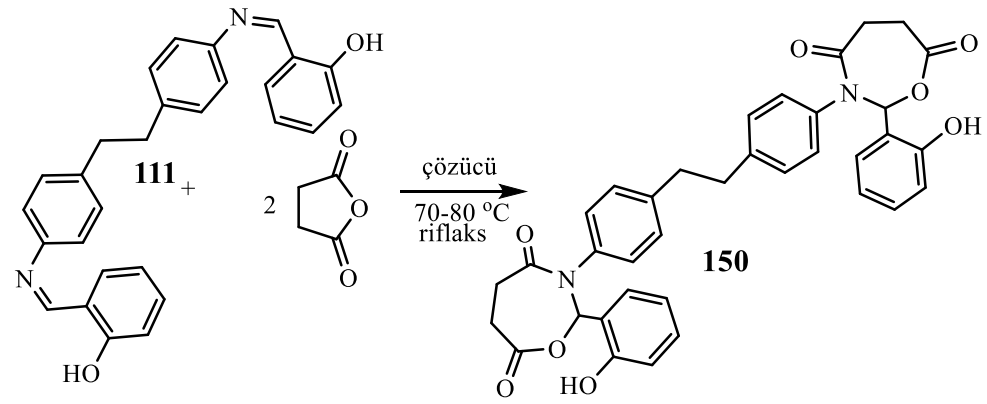
4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) ***149****'un sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,1057 g, $7,13x10^{-4}$ mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Anhidrit çözündükten sonra bu karışıma benzen (10 mL)'de çözünmüş bis-Schiff bazı **111** (0,150 g, $3,5x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 °C'de 21 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra koyu sarı renkli katı elde edildi (0,216 g, % 84), E.N. 193-295 °C bozunma, R_f (EtOH): 0,98, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3232 (OH), 3040 (C-H aromatik), 2923 (C-H alifatik), 1696 (C=O lakton), 1657 (C=O laktam), 1596-1406 (C=C), 1315-1134 (C-N ve C-O-C), 822-683 (C-H düzlem dışı eğilme, orto ve para sübstitüe benzen).

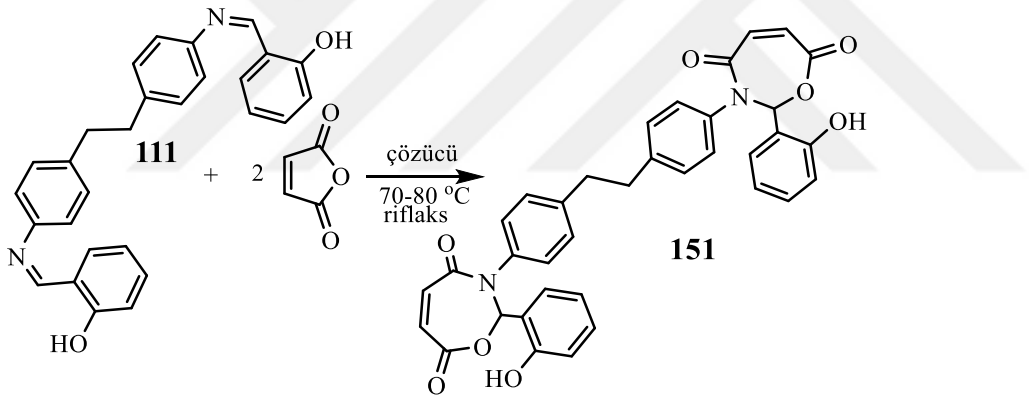
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***150****'nin sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,095 g, 9,51x10^{-4} mol) 10 mL benzen konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Anhidritinin tamamının çözündükten sonra karışıma benzen (10 mL) de çözünmüş bis-Schiff bazı **111** (0,200 g, 4,7x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 ºC'de 23 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Süzülen katı, benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve koyu sarı renkli katı elde edildi (0,187 g, % 63), E.N. 228-230 ºC, R_f (EtOH): 0,93, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3307 (OH), 3031 (C-H aromatik), 2917 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1654 (C=O laktam), 1596-1409 (C=C), 1284-1145 (C-N ve C-O-C), 855-677 (C-H düzlem dışı eğilme, orto ve para sübstitüe benzen).

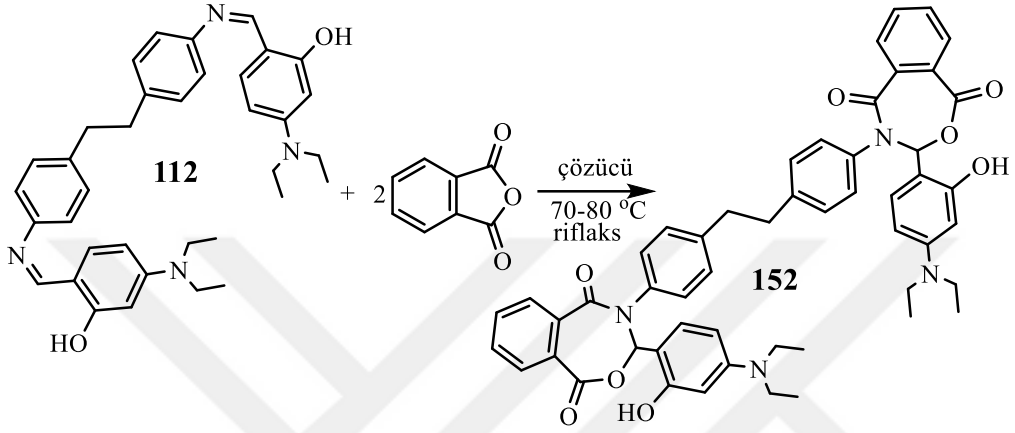
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***151****'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,070 g, 3,56x10^{-4} mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu esnada karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **111** (0,150 g, 7,13x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 ºC'de 21 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve koyu sarı renkli katı elde edildi (0,146 g, % 66), E.N. 250-252 ºC bozunma, R_f (EtOH): 0,286, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3160-3087 (OH ve C-H aromatik yayvan), 2937 (C-H alifatik), 1698 (C=O lakton), 1620 (C=O laktam), 1567-1408 (C=C), 1280-1127 (C-N ve C-O-C), 834-756 (C-H düzlem dışı eğilme, orto ve para sübstitüe benzen).

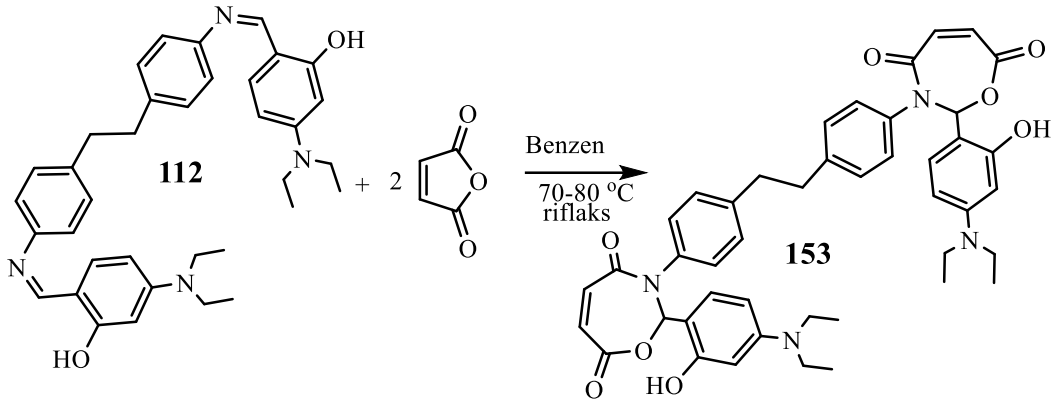
4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo [e][1,3]oksazepin-1,5-dien) ***152****'nin sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,078 g, 5,33x10^{-4} mol) ve1 benzen (10 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı ve karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma benzen (10 mL)'de çözünmüş bis-Schiff bazı **112** (0,150 g, 0,266x10^{-4} mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 ºC'de 21 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı katı karışımdın süzülerek ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve kurutulduktan sonra koyu sarı renkli katı elde edildi (0,167 g, % 73), E.N. 228-240 ºC bozunma, R_f (EtOH): 0,84, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3286-3037 (OH ve C-H aromatik yayvan), 2979 (C-H alifatik), 1712 (C=O lakton), 1615 (C=O laktam), 1587-1433 (C=C), 149-1124 (C-N ve C-O-C), 834-691 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

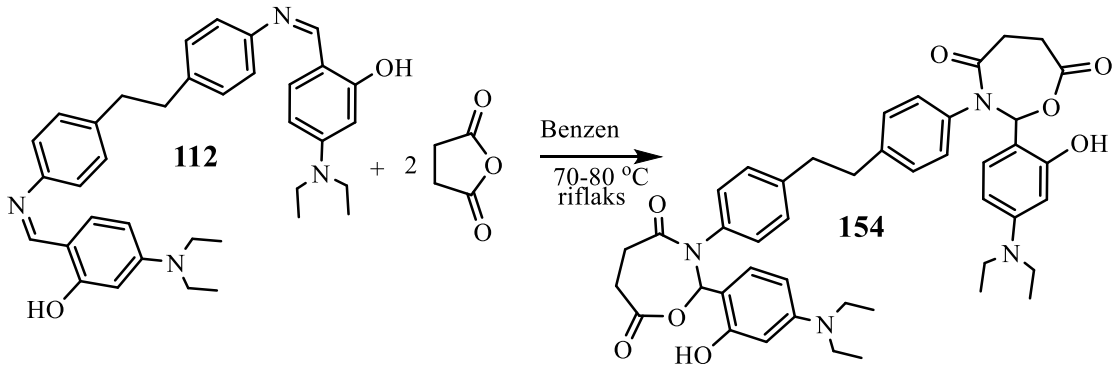
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***153****'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,052 g, $5,33x10^{-4}$ mol) ve benzen (15 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma bis-Schiff bazı **112** (0,150 g, $2,66x10^{-4}$ mol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 °C'de 22 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve koyu sarı renkli katı elde edildi (0,172 g, % 85), E.N. 197-200 °C bozunma, R_f (EtOH): 0,83, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3205 (OH), 3076 (C-H aromatik), 2979 (C-H alifatik), 1712 (C=O lakton), 1618 (C=O laktam), 1595-1436 (C=C), 1297-1194 (C-N ve C-O-C), 834-686 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

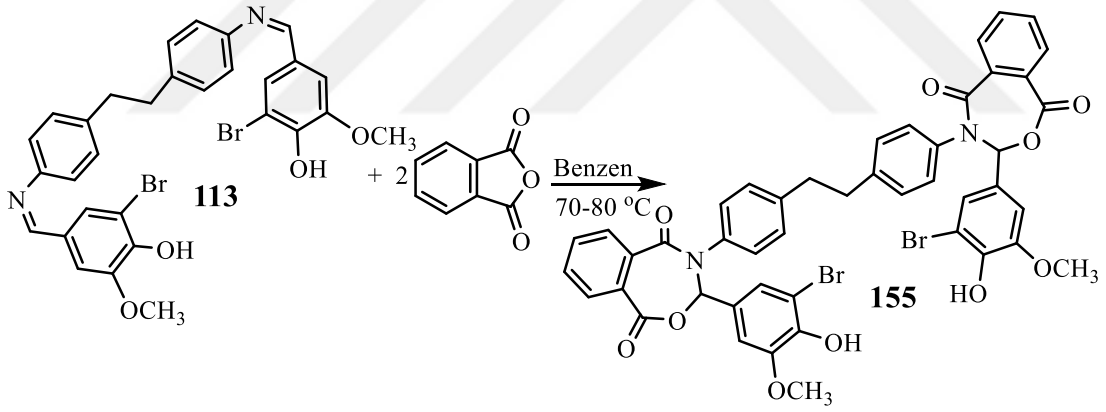
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***154****'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,071 g, $7,11x10^{-4}$ mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı ve anhidritinin tamamın çözündükten sonra karışıma benzen (10 mL)'de çözünmüş bis-Schiff bazı **112** (0,200 g, $3,55x10^{-4}$ mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 ^oC'de 21 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve kurutulduktan sonra koyu sarı renkli katı elde edildi (0,218 g, % 80), E.N. 220-223 ^oC bozunma, R_f (EtOH): 0,92, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3117 (OH), 3023 (C-H aromatik), 2966 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1623 (C=O laktam), 1581-1431 (C=C), 1249-1135 (C-N ve C-O-C), 856-689 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

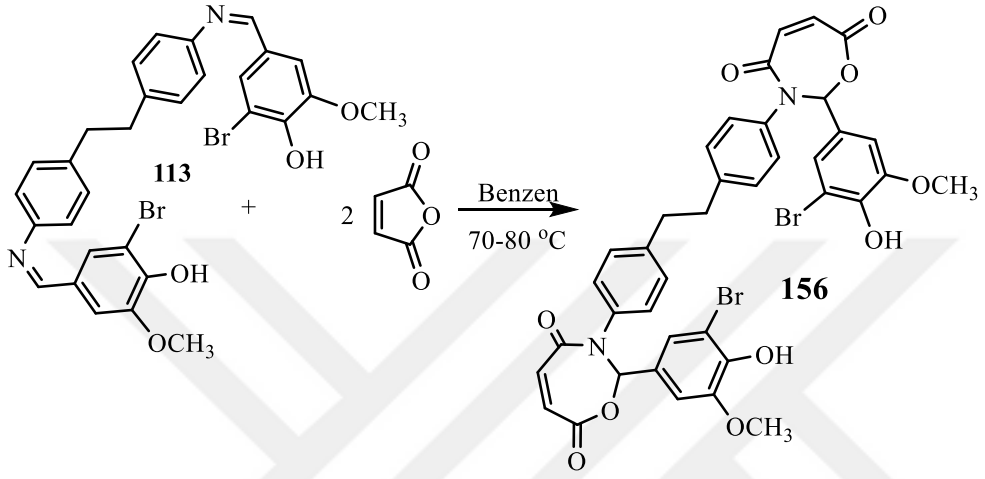
4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) ***155*** *sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,092 g, $6,21x10^{-4}$ mol) ve benzen (20 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı ve karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma bis-Schiff bazı **113** (0,200 g, $3,13x10^{-4}$ mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 ^oC'de 22 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken koyu sarı renkli katı karışımdan süzülerek ayrıldıktan sonra benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve kurutulduktan sonra koyu sarı katı elde edildi (0,155 g, % 52), E.N. 189-192 ^oC bozunma, R_f (EtOH): 0,846, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

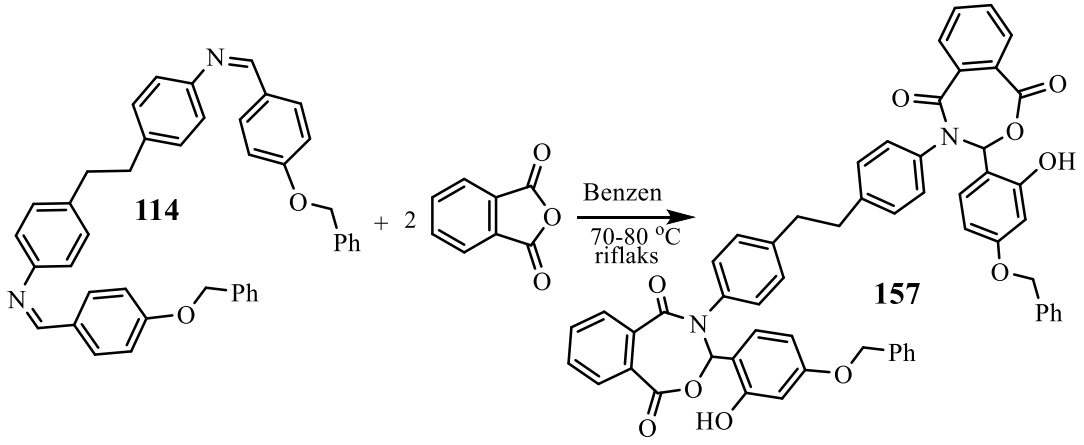
IR (v_{max}/cm^{-1}): 3182-2998 (OH, C-H aromatik yayvan), 2920 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1656 (C=O laktam), 1595-1411 (C=C), 1286-1138 (C-N ve C-O-C), 822-677 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***156****'nın sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,0658g, 6,7x10^{-4} mol) ve benzen (20 mL) konuldu ve oda sıcaklığında karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma bis-Schiff bazı **113** (0,200 g, 3,35x10^{-4} mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 °C'de 22 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı. Kurutulduktan sonra koyu sarı renkli katı elde edildi (0,203 g, % 78), E.N. 225-228 °C, R_f (EtOH): 0,848, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).
IR (v_{max}/cm^{-1}): 2205 (OH), 3082 (C-H aromatik), 2859 (C-H alifatik), 1696 (C=O lakton), 1629 (C=O laktam), 1570-1406 (C=C), 1291-1157 (C-N ve C-O-C), 850-680 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

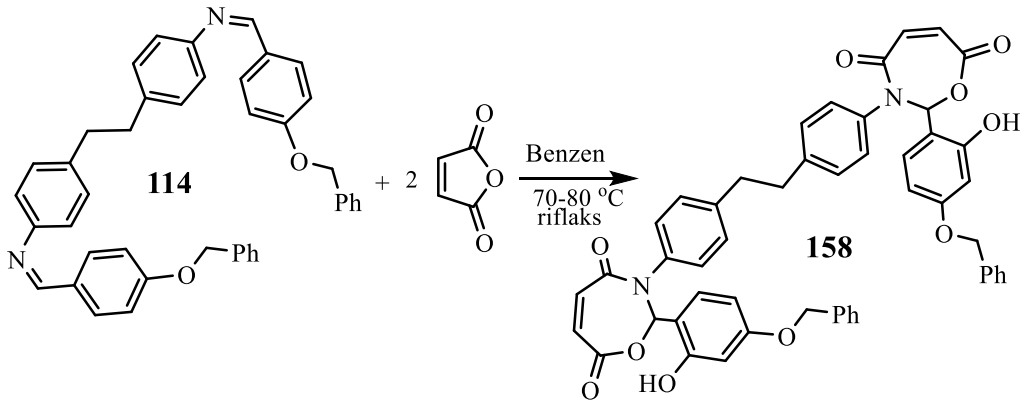
4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(benziloksi)fenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) ***157****'nin sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,098 g, 6,65x10^{-4} mol) ve benzen (20 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı ve karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma bis-Schiff bazı **114** (0,200 g, 3,32x10^{-4} mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 °C'de 22 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında bir gece bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve sonra benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı. Kurutulduktan sonra bej rengi katı elde edildi (0,170 g, % 56), E.N. 216-218 °C, R_f (EtOH):0,743, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3032 (C-H aromatik), 2862 (C-H alifatik), 1712 (C=O lakton), 1657 (C=O laktam), 1573-1411 (C=C), 1241-1104 (C-N ve C-O-C), 839-691 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

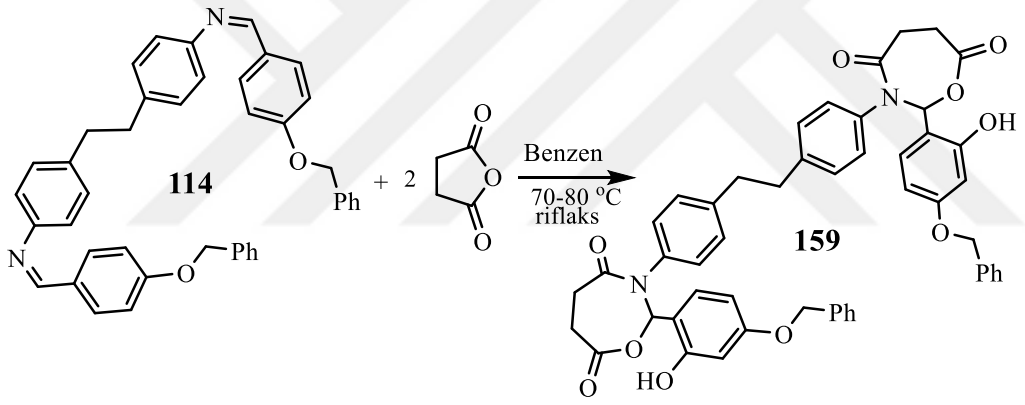
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***158****'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,0652 g, 6,65x10^{-4} mol) ve benzen (20 mL) konuldu ve oda sıcaklığında karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma bis-Schiff bazı **114** (0,200 g, 3,32x10^{-4} mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 ^oC'de 22 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra bej renkli katı elde edildi (0,140 g, % 52), E.N. 242-244 ^oC, R_f (EtOH): 0,73, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3082 (C-H aromatik), 2926 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1623 (C=O laktam), 1567-1403 (C=C), 1322-1163 (C-N ve C-O-C), 845-697 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

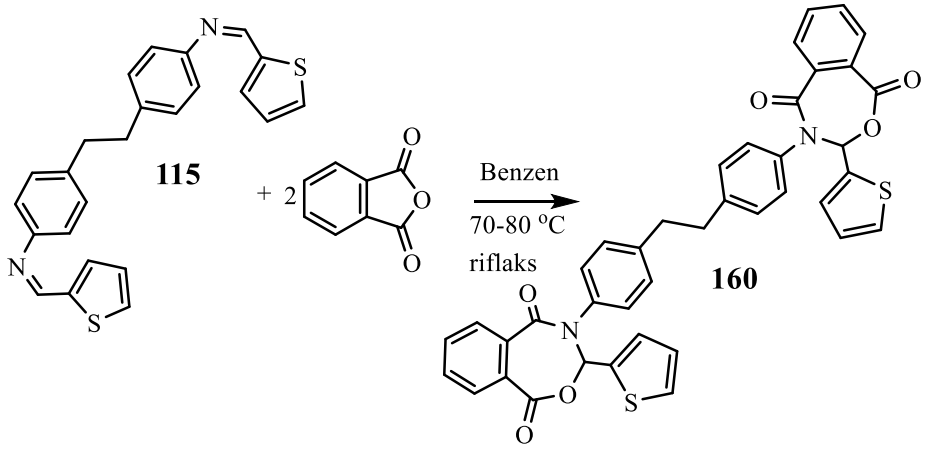
*3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-1,3-oksazepin-4,7-dien) **159**'un sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,066 g, 6,6x10^{-4} mol) ve benzen (20 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı ve karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma bis-Schiff bazı **114** (0,200 g, 3,3x10^{-4} mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 ^oC'de 22 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra bej rengi katı elde edildi (0,171 g, % 64), E.N. 235-237 ^oC bozunma, R_f (EtOH): 0,739, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): IR (v_{max}/cm^{-1}): 3029 (C-H aromatik), 2923 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1659 (C=O laktam), 1626-1404 (C=C), 1244-1104 (C-N ve C-O-C), 840-694 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

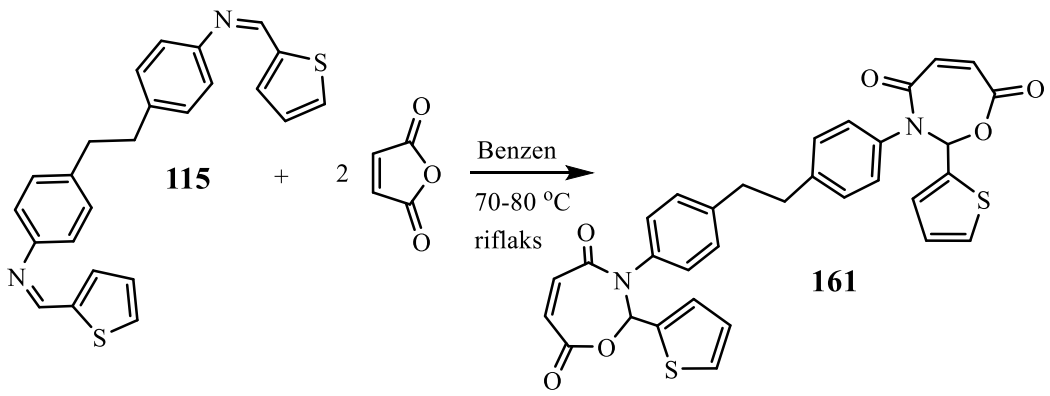
4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(tiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) ***160****'ın sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,148 g, 9,99x10^{-4} mol) ve benzen (20 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı (ftalik anhidrit çözündü). Bu karışıma bis-Schiff bazı **115** (0,200 g, 4,99x10^{-4} mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında, 70-80 °C'de 21 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken koyu kahverengi katı karışımdın süzülerek ayrıldı. Katı, benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve kurutulduktan sonra koyu kahverengi katı elde edildi (0,1191 g, % 34), E.N. 290-293 °C bozunma, R_f (EtOH) 0,62, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3037 (C-H aromatik), 2917 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1657 (C=O laktam), 1529-1408 (C=C), 1269-1141 (C-N ve C-O-C), 822-675 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

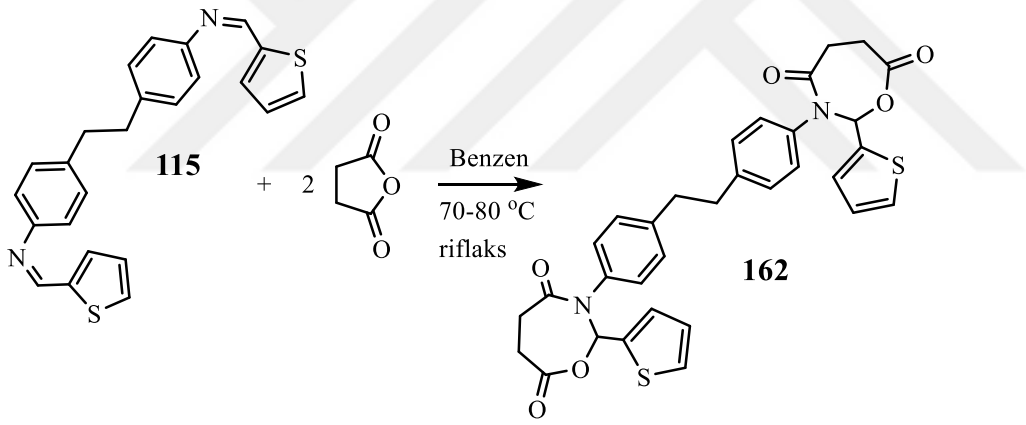
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***161****'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,0734 g, 7,4x10^{-4} mol) ve benzen (15 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma, bis-Schiff bazı **115** (0,150 g, 3,7x10^{-4} mol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 ^oC'de 22 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken sarı katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra koyu sarı renkli katı elde edildi (0,1021 g, 46 %), E.N. 220-224 ^oC bozunma, R_f (EtOH): 0,68, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): IR (v_{max}/cm^{-1}): 382 (C-H aromatik), (2940 C-H alifatik), 1696 (C=O lakton), 1626 (C=O laktam), 1567-2408 (C=C), 1277-1147 (C-N ve C-O-C), 822-675 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

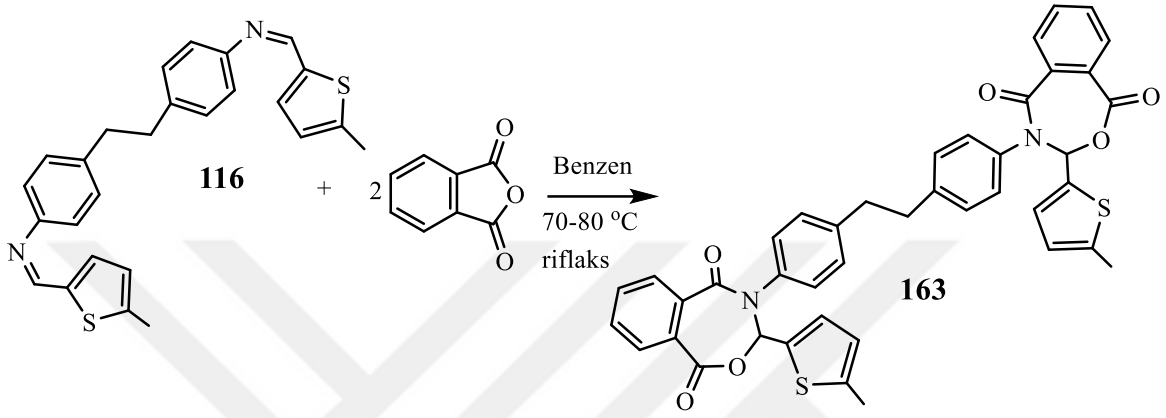
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***162****'nin sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,124 g, 1,24x10^{-3} mol) ve benzen (20 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma 10 mL benzende çözünmüş bis-Schiff bazı **115** (0,250 g, 6,24x10^{-4} mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferi altında 70-80 ^oC'de 23 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Süzülen katı, benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve kurutulduktan sonra koyu kahverengi katı elde edildi (0,230 g, % 60), E.N. 174-176 ^oC bozunma, R_f (EtOH): 0,64, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3032 (C-H aromatik), 2926 (C-H alifatik), 1690 (C=O lakton), 1659 (C=O laktam), 1612-1411 (C=C), 1313-1194 (C-N ve C-O-C), 831-705 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

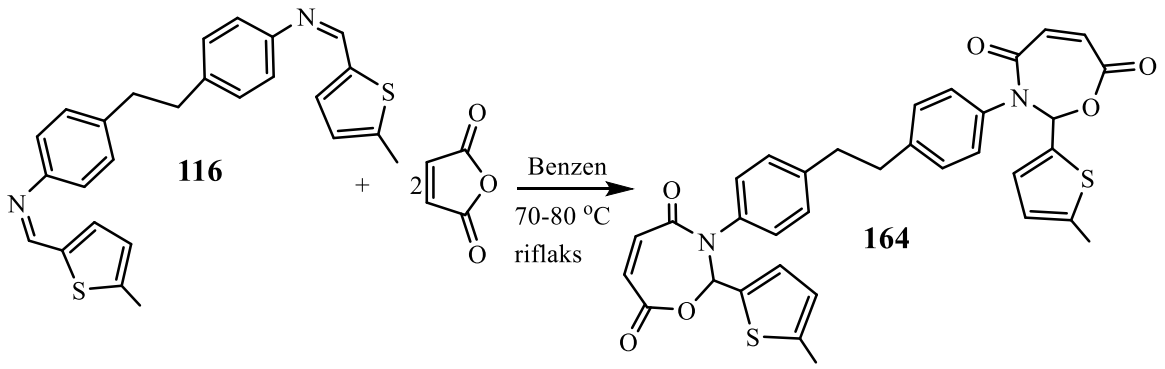
4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(5-metiltiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) ***163****'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona ftalik anhidrit (0,103 g, $0,7x10^{-3}$ mol) ve benzen (15 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı ve karıştırılarak anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma bis-Schiff bazı **116** (0,150 g, $3,5x10^{-4}$ mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 ºC'de 23 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken açık kahverengi katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve kurutulduktan sonra açık kahverengi katı elde edildi (0,117 g, % 46), E.N. 210-212 ºC bozunma, R_f (EtOH): 0,72, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3043 (C-H aromatik), 2920 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1654 (C=O laktam), 1592-1408 (C=C), 1311-1121 (C-N ve C-O-C), 822-677 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

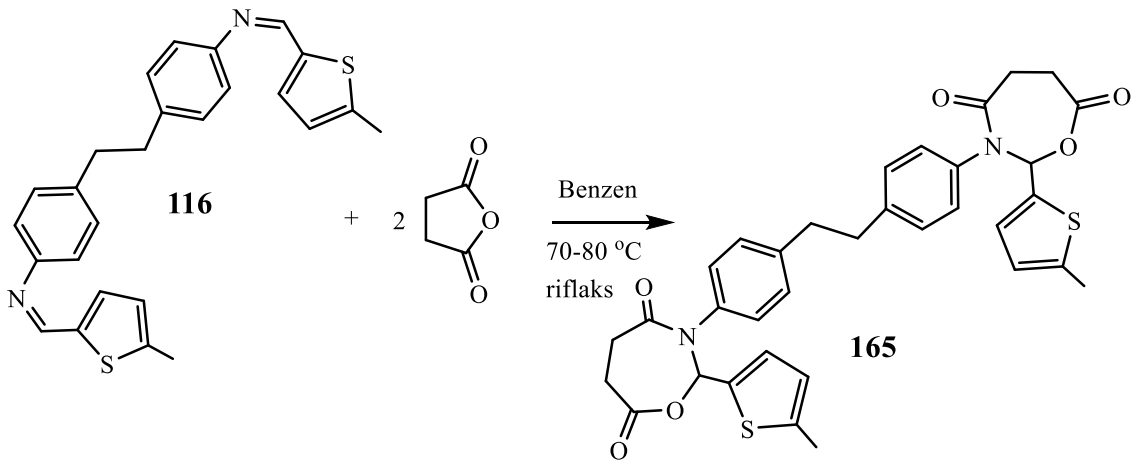
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***164****'ün sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona maleik anhidrit (0,069 g, 0,7x10^{-3} mol) ve benzen (15 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karışırken anhidritinin tamamının çözünmesi sağlandı. Bu karışıma bis-Schiff bazı **116** (0,150 g, 3,5x10^{-4} mol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 °C'de 22 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Reaksiyon karışımı, bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdın süzülerek ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra kahverengi katı elde edildi (0,092 g, % 42), E.N. 200-202 °C bozunma, R_f (EtOH): 0,723, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3087 (C-H aromatik), 2931 (C-H alifatik), 1696 (C=O lakton), 1631 (C=O laktam), 1567-1406 (C=C), 1325-1101 (C-N ve C-O-C), 848-756 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

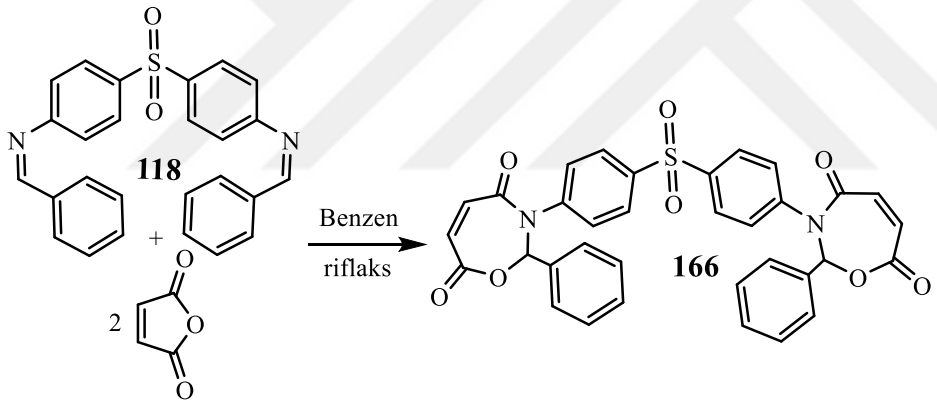
3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***165****'in sentezi*



50 mL' lik tek boyunlu balona süksinik anhidrit (0,07 g, $0,7x10^{-3}$ mol) ve benzen (15 mL) konuldu. Karışım geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı ve anhidritinin çözünmesi sağlandı. Bu karışıma bis-Schiff bazı **116** (0,150 g $3,5x10^{-4}$ mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında N_2 gazı atmosferinde, 70-80 ºC'de 22 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken krem rengi katı karışımdan süzülerek ayrıldı ve ardından benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı. Kurutulduktan sonra açık kahverengi katı elde edildi (0,048g, % 22), E.N. 190-192 °C bozunma, R_f (EtOH): 0,79, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3054 (C-H aromatik), 2926 (C-H alifatik), 1693 (C=O lakton), 1661 (C=O laktam), 1600-1408 (C=C), 1281-1101 (C-N ve C-O-C), 828-642 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

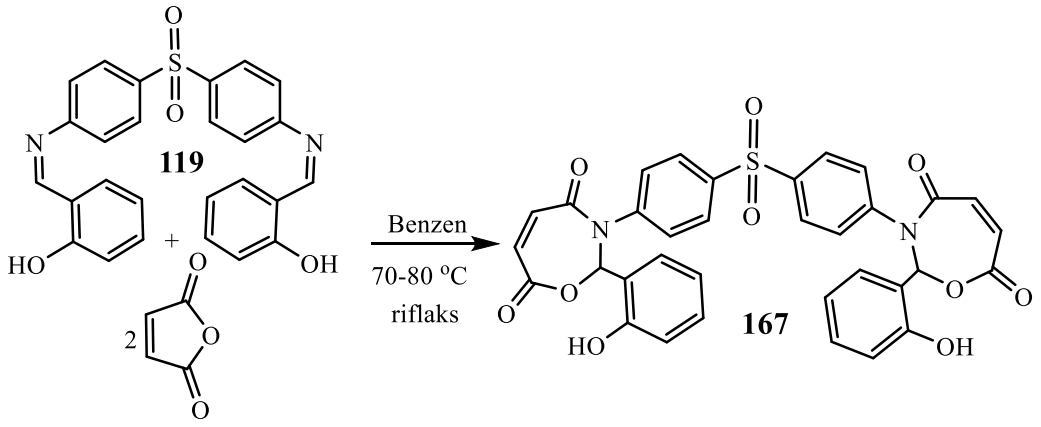
3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***166****'nın sentezi*



Tek boyunlu balona (50 mL) maleik anhidrit (0,093 g, $9,4x10^{-4}$ mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karışırken maleik anhidrit çözündü ve karışıma bis-Schiff bazı **118** (0,200 g, $4,7x10^{-4}$ mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde 70-80 ºC'de geri soğutucu altında 23 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bırakıldıktan sonra çöken katı süzülerek karışımdan ayrıldı. Benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra ve açık krem katı elde edildi (0,213 g, % 73, E.N. 194-196 °C, R_f (EtOH): 0,93, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3071 (C-H aromatik), 2871 (C-H alifatik), 1722 (C=O lakton), 1707 (C=O laktam), 1626-1420 (C=C), 1289-1107 (C-N ve C-O-C), 848-726 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

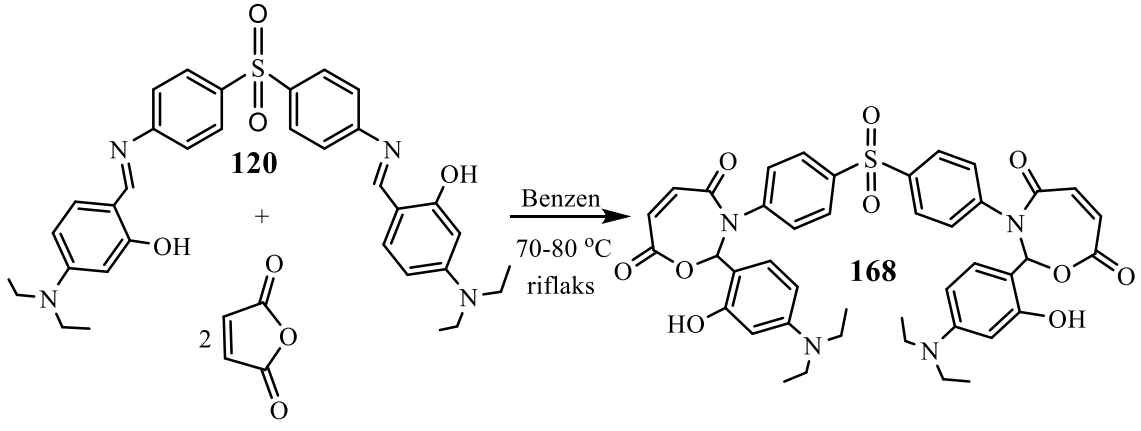
3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***167****'nin sentezi*



Tek boyunlu balona (50 mL) maleik anhidrit (0,085 g, $8,7x10^{-4}$ mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karışırken maleik anhidrit çözündü. Üzerine bis-Schiff bazı **167** (0,200 g, $4,4x10^{-4}$ mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde 70-80 °C'de geri soğutucu altında 23 sa. süreyle ısıtıldı (İTK kontrol). Karışım bir gece oda sıcaklığında bırakıldıktan sonra çöken katı süzülerek karışımdan ayrıldı ve ardından benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra koyu sarı elde edildi (0,183g, % 64, E.N. 243-245 °C, R_f (EtOH): 0,86, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3210 (OH), 3048 (C-H aromatik), 2875 (C-H alifatik), 1718 (C=O lakton), 1618 (C=O laktam), 1548-1419 (C=C), 1277-1107 (C-N ve C-O-C), 848-736 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

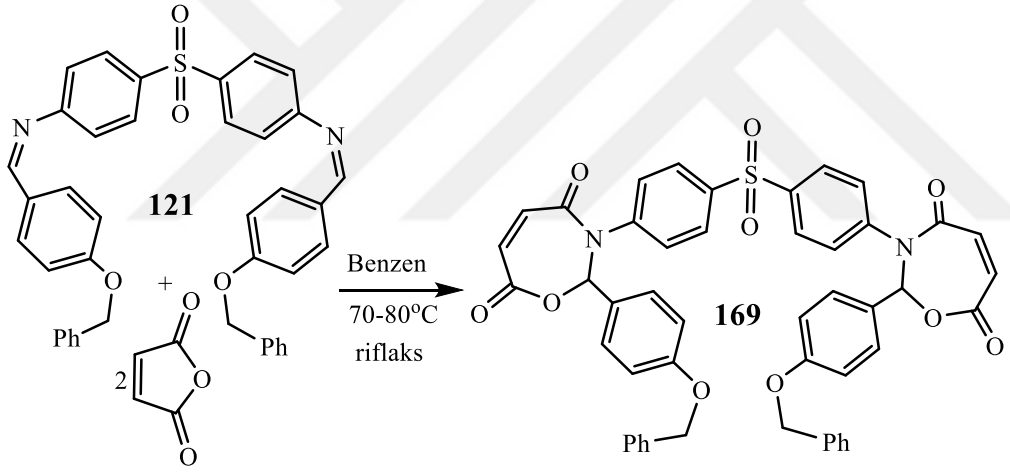
3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***168****'in sentezi*



Tek boyunlu 50 mL' lik balona (50 mL) maleik anhidrit (0,070 g, $7,2x10^{-4}$ mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karıştırılırken maleik anhidrit çözündü. Bu karışıma, bis-Schiff bazı **120** (0,200 g, $3,6x10^{-4}$ mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde 70-80 ºC'de 23 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekleyen karışımdan çöken katı, süzülerek ayrıldıktan sonra benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandı ve parlak sarı katı elde edildi (0,237 g, % 89, E.N. 163-165 °C, R_f (EtOH): 0,84, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 32019 (OH), 3071 (C-H aromatik), 2984 (C-H alifatik), 1715 (C=O lakton), 1623 (C=O laktam), 1584-1431 (C=C), 1305-1104 (C-N ve C-O-C), 836-672 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) ***169****'un sentezi*



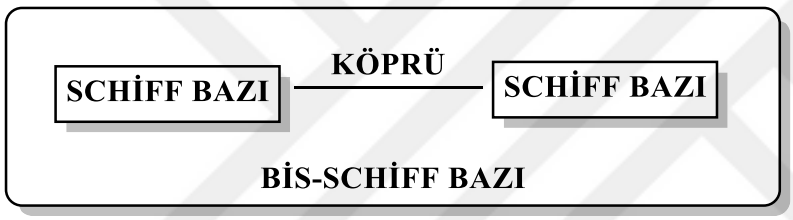
Tek boyunlu 50 mL' lik balona (50 mL) maleik anhidrit (0,061 g, $6,2x10^{-4}$ mol) ve benzen (10 mL) konuldu. Karışım oda sıcaklığında karıştırılırken maleik anhidrit çözündü. Karışıma, bis-Schiff bazı **121** (0,200 g, $3,1x10^{-4}$ mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, N_2 gazı atmosferinde 70-80 ºC'de 23 sa. süreyle riflaks edildi (İTK kontrol). Bir gece oda sıcaklığında bekledikten sonra çöken katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Süzülen katı benzen (5 mL) ve n-heksan (10 mL) ile yıkandıktan sonra açık sarı renkli katı elde edildi (0,179 g, % 68, E.N. 201-203 °C, R_f (EtOH): 0,76, UV aktif ve $KMnO_4$ aktif).

IR (v_{max}/cm^{-1}): 3117 (C-H aromatik), 2871 (C-H alifatik), 1722 (C=O lakton), 1623 (C=O laktam), 1582-1423 (C=C), 1265-1107 (C-N ve C-O-C), 837-613 (C-H düzlem dışı eğilme, para sübstitüe benzen).

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI

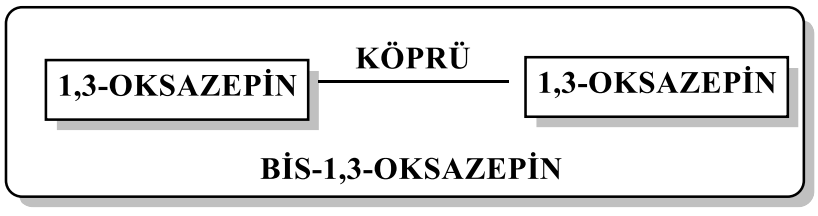
4.1. Bis-Schiff Bazları ve Bis-1,3-oksazepinler

Schiff bazları, birincil aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerdir. Schiff bazları, geniş biyolojik etkinliği nedeniyle günümüzde daha fazla araştırma yapılmasını sağlar (Ashraf, vd., 2011). Bu bileşiklerin sentezi, farklı tepkime şartları altında gerçekleşmektedir. Bis-Schiff bazı, iki Schiff bazının bir köprü yardımıyla birleşmesinden oluşmaktadır. İki Schiff bazını birbirine bağlayan köprü ise birincil bis-aromatik aminlerin kullanılmasıyla oluşturulabilmektedir (Şekil 57).



Şekil 57. Bis-Schiff bazının genel gösterimi

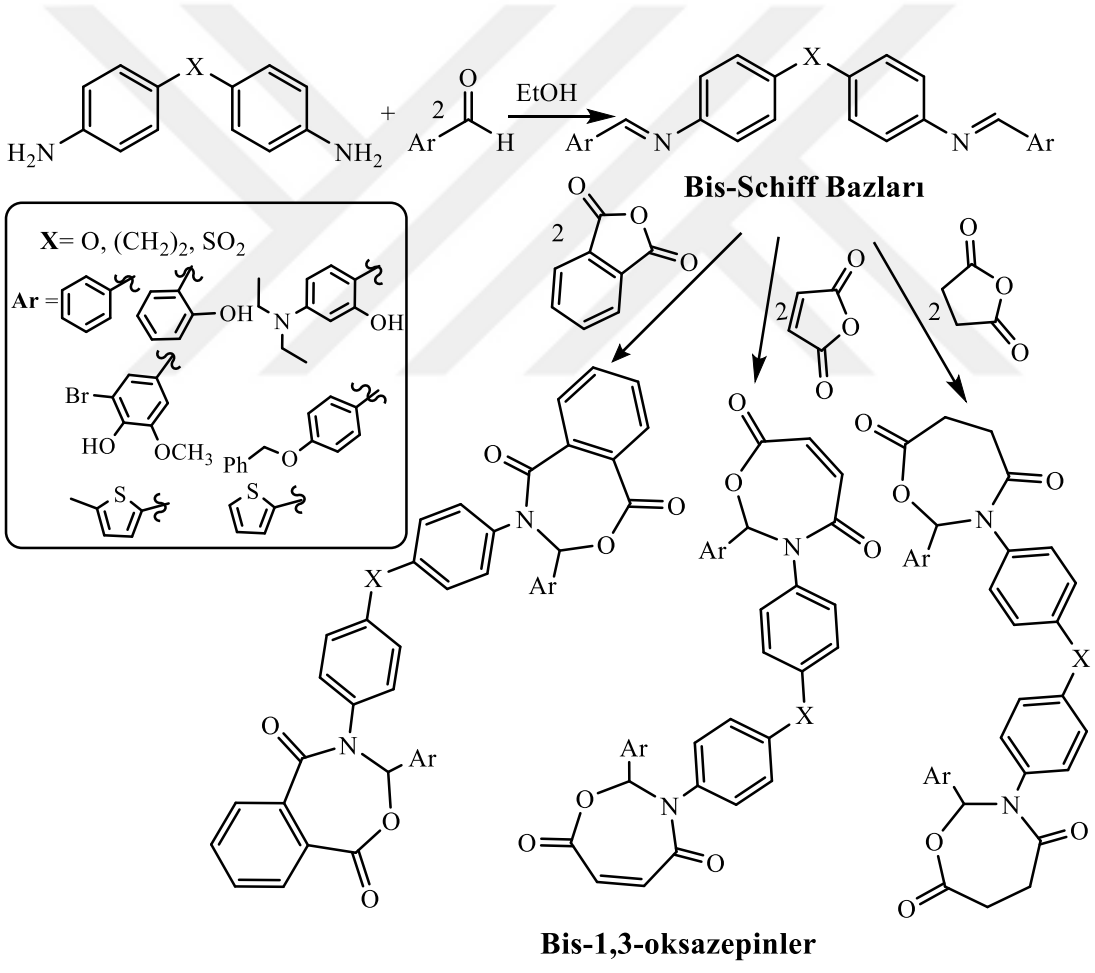
Bis-oksazepin türevleri, bis-Schiff bazları ve halkalı anhidritler üzerinden sentezlen yedi üyeli bileşiklerdir. Bu oksazepin türevleri biyolojik aktivitelere ve farmasötik uygulamalara sahip olduğu için araştırmacılar tarafından ilgi çekmiştir. Bis-1,3-oksazepin, iki 1,3-oksazepinin bir köprü yardımıyla birleşmesinden oluşmaktadır (Şekil 58).



Şekil 58. Bis-1,3-oksazepinin genel gösterimi

Bu araştırma kapsamında öncelikle, aromatik birincil bis-aminlerle (4,4'-diamodifenileter, 4,4'-diaminobibenzil ve 4,4'-diaminodifenilsülfo) aromatik aldehitlerin (benzaldehit, salisil aldehit, 4-(dietilamino)salisilaldehit, 5-bromovanilin,

benziloksibenzaldehit, 2-tiyofenkarbaldehit ve 5-metiltiyofenkarbaldehit) kondenzasyon reaksiyonuyla bis-Schiff bazları sentezlenmiştir. Schiff bazlarının sentezinin iyi verimlerle elde edebilmesi için daha iyi reaksiyon şartları altında [asit katalizörlü ortamda (H_2SO_4 veya CH_3COOH) ve katalizörüz ortamda] reaksiyonlar geçekleştirmiştir. İkinci basamakta ise, elde edilen bis-Schiff bazlarıyla halkalı anhidritlerin (ftalik anhidrit, malik anhidrit ve süksinik anhidrit) [2+5] siklokatılma reaksiyonları sonucunda bis-1,3-oksazepin türevleri elde edilmiştir. Bis-1,3-oksazepin sentezi farklı çözücüler (benzen, toluen ve THF) kullanılarak geçekleştirilmiştir. Sentezlen bis-Schiff bazları ve bis-1,3-oksazepin türevlerinin molekül yapıları spektroskopik analizlerle (FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) açıklanmıştır.

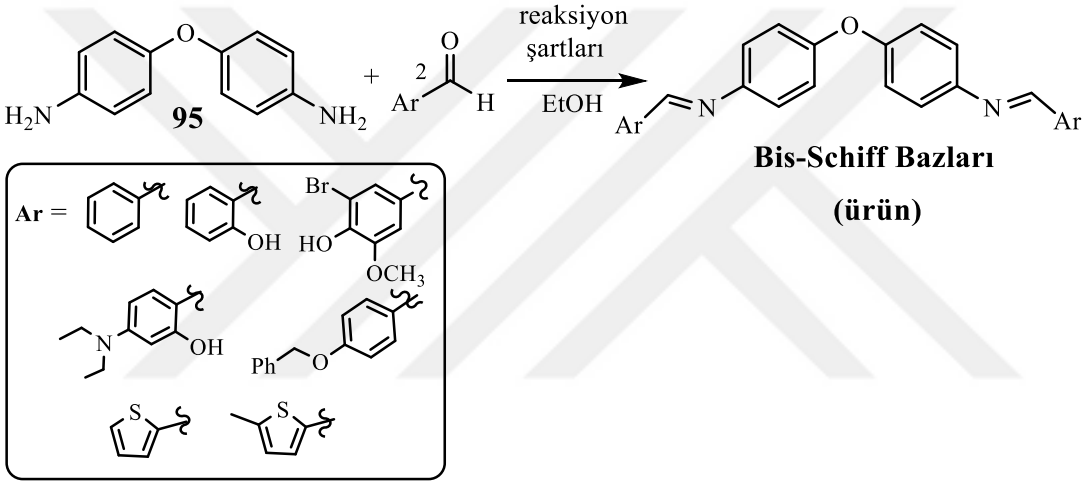


Şekil 59. Bis-Schiff bazları ve bis-1,3-oksazepin türevlerinin sentezi

4.1.1. Bis-Schiff Bazları Sentezi

Eter Köprülü Bis-Schiff Bazlarının Sentezi

Eter köprülü bis-Schiff bazları sentezi, 4,4'-diaminodifenileter **95 ve** aromatik aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonuyla sonucundan EtOH'da, farklı reaksiyon şartları altında, katalizörlü ve katalizörsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Ortamda oluşan suyu uzaklaştırmak için 4 Å moleküler elek veya $MgSO_4$ kullanılmıştır (Şekil 60). Reaksiyon şartları ve elde edilen bis-Schiff bazlarının fiziksel özellikleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir (Çizelge 2).

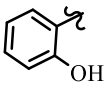
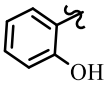
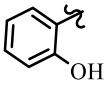
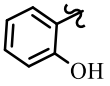
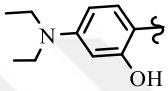
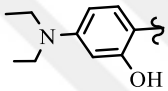
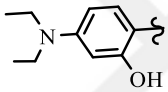
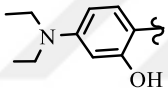
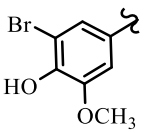
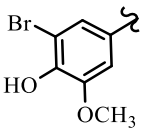
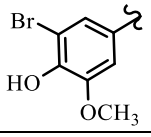
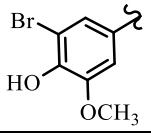
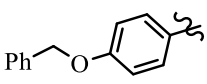
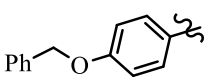


Şekil 60. Eter köprülü bis-Schiff bazlarının genel sentezi

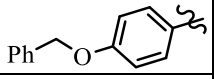
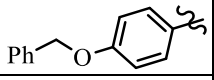
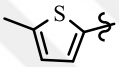
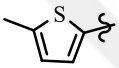
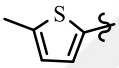
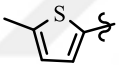
Çizelge 2. Eter köprülü bis-Schiff bazlarının reaksiyon şartları ve fiziksel özellikleri

Ürün No.	Ar	Reaksiyon şartları	Süre (sa.)	Verim (%)	E.N. (ºC)
96		Riflaks, 4 Å moleküler elek	2,5	93	186-188
96		Riflaks, $MgSO_4$	3	89	//
96		o.s., $MgSO_4$	10	96	//
96		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	7	73	//

Çizelge 2'nin devamı

96		Riflaks, 4 Å moleküler elek	3	96	216-218
98		Riflaks, $MgSO_4$	3	88	//
98		o.s., $MgSO_4$	13	98	//
98		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	9	94	//
100		Riflaks, 4 Å moleküler elek	7	63	144-146
100		Riflaks, $MgSO_4$	7	44	//
100		o.s., $MgSO_4$	10	77	//
100		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	9	86	//
102		Riflaks, 4 Å moleküler elek	8	93	146-148
102		Riflaks, $MgSO_4$	8	87	//
102		o.s., $MgSO_4$	11	65	//
102		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	9	89	//
104		Riflaks ,4 Å moleküler elek	6	80	256-259
104		Riflaks, 4 Å moleküler elek	8	94	//

Çizelge 2'nin devamı

104		o.s., $MgSO_4$	11	92	//
104		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	9	86	//
106		Riflaks, 4 Å moleküler elek	4	67	164-166
106		Riflaks, $MgSO_4$	5	95	//
106		o.s., $MgSO_4$	10	83	//
106		o.s., $MgSO_4$, H2SO_4 (kat.)	9	87	//
108		Riflaks, 4 Å moleküler elek	6	84	133-136
108		Riflaks, $MgSO_4$	6	84	//
108		o.s., $MgSO_4$	10	81	//
108		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	9	72	//

Eter köprülü bis-Schiff bazların IR spektrumları incelendiğinde, başlangıç maddeleri 4,4'-diaminodifenileter **95** ve aromatik aldehitl moleküllerine ait 3383, 3356 cm^{-1}' de amino (NH_2) ve 1841-1672 cm^{-1} aldehit karbonil C=O absorpsiyon piklerinin kaybolduğu ve reaksiyon sonucunda oluşan Schiff bazlarına ait 1624-1604 cm^{-1} imin (HC=N) absorpsiyon pikinin görülmesi kondenzasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir. Bis-Schiff bazlarının ^{1}H-NMR spektrumunda dikkat edilmesi gereken en önemli pik, imin protonuna ait olan piktir ve eter köprülü bis-Schiff bazlarda 8,63-8,47 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. ^{13}C-NMR spektrumunda imin karbonuna ait pikler ise 152,50-160,19 ppm de gözlenmiştir. Ayrıca ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR analizlerde molekülerin E/Z izomer karışımları tespit edilmiştir.

Bis-Schiff bazı **96**'nın, IR spektrumunda görülen önemli absorpsiyon bantları 3055 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2889 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1621 cm^{-1} C=N gerilmesi, 1599-1413 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1276-1102 cm^{-1} C-N ve C-O gerilmesi ve 844-689 cm^{-1}'de C-H para sübstitüe benzen düzlem dışı eğilmeleridir (Ek-1a). Molekülün ^{1}H-NMR

spektrumu incelendiğinde 8,50 ppm'de HC=N protonu tekli pik, 7,93-7,89 ppm'de Ar-CH protonları çoklu pikler, 7,48 ppm'de Ar-CH protonları üçlü pikler, 7,26 ppm ve 7,08 ppm'de Ar-CH protonları ikili pikler olarak gözlenmiştir (Ek-1b). ^{13}C-NMR spektrumunda ise beklenen dokuz farklı karbona ait pikler E/Z izomer karışımı nedeniyle dokuzdan fazla pik olarak gözlenmiştir. HC=N karbonuna ait 159,89 ve 159,61 ppm de E/Z izomer karışımı olarak iki ayrı pik vermiştir. 155,83, 147,41, 136,30, 131,56, 131,36, 129,22, 128,77, 122,94, 128,75, 122,7, 122,29, 122,22, 119,85,119,26 ppm'de gelen pikler ise aromatik karbonlara aittir (Ek-1c).

Bis-Schiff bazı **98**'in IR spektrumu incelendiğinde 3091 cm^{-1} OH gerilmesi, 3055 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2994 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1612 cm^{-1} C=N gerilmesi, 1568-1414 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1298-1106 cm^{-1} C-N ve C-O gerilmesi ve 873-715 cm^{-1}'de orto ve meta sübstitüe benzen düzlem dışı eğilmelerine ait absorpsiyon bantları gözlenmiştir (Ek-2a). ^{1}H-NMR analizinde 13,26 ppm'de OH proton tekli pik, 8,63 ppm'de HC=N proton tekli pik, 7,40-7,35 ppm'de Ar-CH protonları çoklu pik, 7,31, 7,24, 7,09, ve 7,03 ppm'de Ar-CH protonlar dört ayrı ikili pik ve 6,96 ppm'de Ar-CH protonlarının üçlünün ikilisi pikler olarak gelmesi bis-Schiff bazı **98**'in sentezinin geçekleştiğini kanıtlamaktadır (Ek-2b).

Eter köprülü bis-Schiff bazı **100**'ün IR spektrumunda görülen önemli absorpsiyon bantları, 3081 cm^{-1}'de yayvan OH gerilmesi, 3035 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2972 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1624 cm^{-1} C=N gerilmesi, 1601-1417 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1298-1128 cm^{-1} C-N ve C-O gerilmesi ve 873-698 cm^{-1}'de para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmeleridir (Ek-3a). ^{1}HNMR spektrumunda ise 13,80 ppm'de OH protona tekli yayvan pik, 8,52 ppm'de minör izomer ve 8,40 ppm'de majör izomer pikleri E/Z izomer karışımı olduğunu ve bu piklerin imin (HC=N) protonuna ait olduğu göstermektedir. 7,36-7,22 ppm, 7,20-7,01 ppm ve 6,37-6,18 ppm'de Ar-CH protonları üç ayrı çoklu pikler, 3,50 ppm ve 3,40 ppm'de CH_2 protonların sırasıyla minör, izomer bozulmuş dörtlü ve majör izomer dörtlü pikler, 1,31 ppm ve 1,19 ppm'de CH_3 protonların minör izomer, bozulmuş üçlü ve majör izomer üçlü pikler olarak görülmesi molekülün E/Z izomer karışımı olduğu, sentezin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Ek-3b). Bis-Schiff bazı **100**'ün ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde E/Z izomer karışımı nedeniyle beklenen 13 farklı karbon pikinden fazla pik gözlenmiştir. ^{13}C-NMR spektrumunda 164,03 ppm'deki pik OH bağlı aromatik karbona, 160,19 ve 159,90 ppm'de gelen iki ayrı pik imin (HC=N) E/Z karışımına, 155,32, 151,78, 144,49, 133,99, 133,56, 122,31, 122,89, 119,85, 109,17, 103,96, 10,68, 97,97, 97,70

ppm'de gözlenen pikler aromatik karbonlara, 45,38 ve 44,70 ppm'de pikler CH_2 karbonlara ve 13,05, 12,90, 12,75, 12,61 ppm'de gözlenen pikler ise CH_3 ait piklerdir ve molekül yapısını desteklemektedir (Ek-3c).

Bis-Schiff bazı **102**'nin IR spektrumu incelendiğinde 3103 cm^{-1} OH gerilmesi, 3006 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2962 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1622 cm^{-1} C=N gerilmesi, 1587-1416 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1288-1101 cm^{-1} C-N ve C-O-C gerilmesi ve 850-727 cm^{-1}'de para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğimleri gözlenmiştir (Ek-4).

Bis-Schiff bazı **104**'ün IR spektrumunda önemli absorpsiyon bantları 3033 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2860 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1621 cm^{-1} C=N gerilmesi, 1604-1413 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1279-1106 cm^{-1} C-N ve C-O-C gerilmeleri ve 872-691 cm^{-1}'de para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğimleri gözlenmiştir (Ek-5).

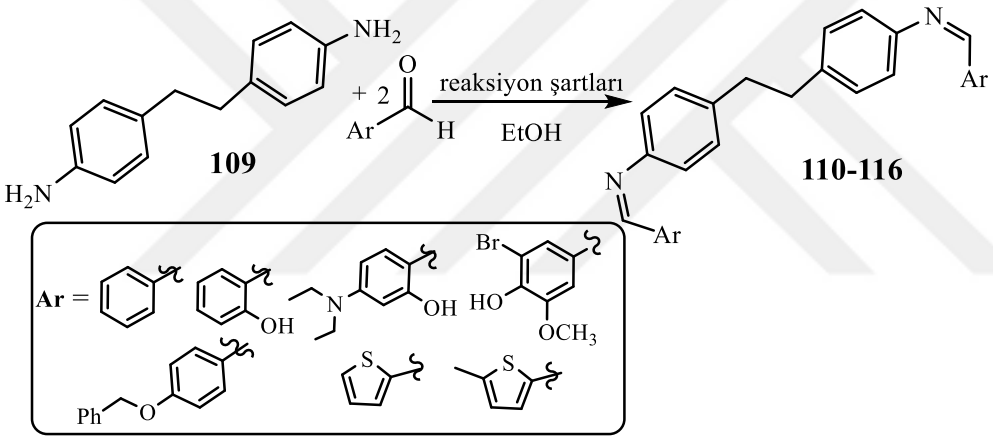
Bis-Schiff bazı **106**'nın IR spektrumu incelendiğinde aromatik C-H gerilmesi 3081cm^{-1}' de, alifatik C-H gerilmesi 2872 cm^{-1}'de, C=N gerilmesi 1608 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilmesi 1591-1416 cm^{-1}'de, C- N ve C-O gerilmeleri 1276-1101 cm^{-1}'de ve para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmeleri C-S ve gerilmeleri 844-691cm^{-1}' de görülmüştür (Ek-6a). ^{1}H-NMR spektrumunda 8,58 ppm'de HC=N protonun tekli, 7,50 ve 7,47 ppm'de tiyofene ait pontonlar iki ayrı ikili pik, 7,24 ppm'de Ar-CH protonları ikili pik, 7,13 ppm'de CH tiyofene ait protonlar bozulmuş üçlü pik ve 7,04 ppm'de Ar-CH pontonlarının bozulmuş ikili pik gelmesi bis-Schiff bazı **106**'nın yapısına desteklemektedir (Ek-6b). **106**'nın ^{13}C-NMR spektrumunda ise E/Z izomer karışımı olduğu bazı absorpsiyon piklerinin ikili olarak gelmesinden anlaşılmaktadır. 155,18 ppm'de oksijene bağlı aromatik karbon, 152,50 ve 152,27 ppm'de imin karbonu (HC=N) E/Z izomer karışımı ve 146,80, 142,90, 132,64, 132,37, 132,27, 130,70, 130,44, 130,03, 128,23, 127,63, 122,81, 122,33, 119,84, 119,22 ppm'de aromatik karbonlara ait pikler gözlenmiştir (Ek-6c).

Bis-Schiff bazı **108**'in IR spektrumunda görülen önemli absorpsiyon bantları 3064 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2909 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1604 cm^{-1} C=N gerilmesi, 1582-1412 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1274-1162 cm^{-1} C-N ve C-O gerilmesi ve 878-674 cm^{-1}'de para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmesi ve C-S gerilmeleridir (Ek-7a). ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, 8,47 ppm'de HC=N protonu ait tekli pik,7,26 ppm'de CH tiyofen protonlarına ait ikili pik, 7,18 ve 7,02 ppm'de Ar-CH protonlarına ait iki ayrı ikili pikler, 6,78 ppm'de CH tiyofen protonlarına ait bozulmuş ikili pik ve 2,53 ppm'de CH_3 protonları ait tekli pikler molekülün **108**'in yapısını desteklemiştir (Ek-7b). **108**'in ^{13}C-NMR spektrum analizinde, 156,63 ppm'deki pik oksijene bağlı aromatik karbona, 152,61 ve

152,35 ppm'de gelen pikler imin karbonuna (HC=N), 147,07, 145,90, 140,80, 133,09, 132,62, 126,61, 122,76, 122,30, 119,78, 119,17 ppm'de gözlenen pikler ise aromatik karbonlara ve 16,46, 16,88 ppm'deki pikler CH_3 karbonlarına aittir ve molekülün yapısını desteklemektedir (Ek-7c).

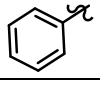
Etil Köprülü Bis-Schiff Bazlarının Sentezi

Etil köprülü bis-Schiff bazlarının sentezi, 4,4'-diaminobibenzil **109** ve aromatik aldehitleri kullanılarak EtOH içinde katalizörlü ve katalizörsüz ortamda farklı reaksiyon şartları altında iyi verimlerle geçekleştirilmiştir (Şekil 61). Reaksiyon şartları ve bis-Schiff bazlarının fiziksel özellikleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir (Çizelge 3).

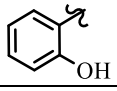
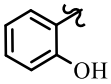
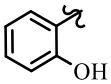
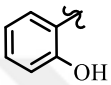
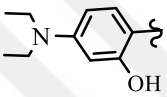
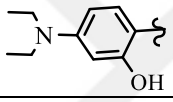
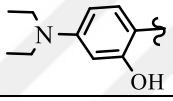
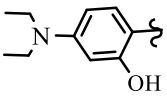
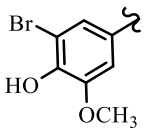
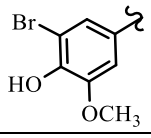
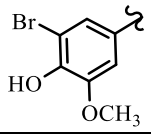
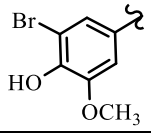
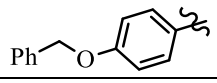


Şekil 61. Etil köprülü bis-Schiff bazlarının genel sentezi

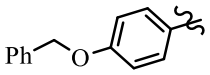
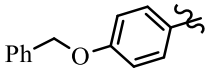
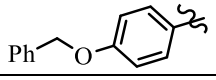
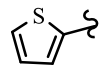
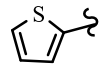
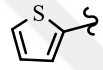
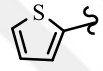
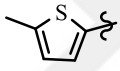
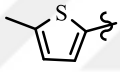
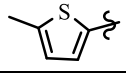
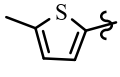
Çizelge 3. Etil köprülü bis-Schiff bazlarının reaksiyon şartları ve fiziksel özellikleri

Ürün No.	Ar	Reaksiyon şartları	Süre (sa.)	Verim (%)	E.N. (ºC)
110		Riflaks, 4 Å moleküler elek	6	95	174-176
110		Riflaks, $MgSO_4$	6	87	//
110		o.s., $MgSO_4$	14	81	//

Çizelge 3'ün devamı

110		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	10	77	//
111		Riflaks, 4 Å moleküler elek	6	97	231-233
111		Riflaks, $MgSO_4$	6	92	//
111		o.s., $MgSO_4$	15	74	//
111		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	15	80	//
112		Riflaks, 4 Å moleküler elek	6	80	271-273
112		Riflaks, $MgSO_4$	6	88	//
112		o.s., $MgSO_4$	14	64	//
112		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	11	94	//
113		Riflaks, 4 Å moleküler elek	6	90	219-222
113		Riflaks, $MgSO_4$	6	52	//
113		o.s., $MgSO_4$	12	50	//
113		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	10	60	//
114		Riflaks ,4 Å moleküler elek	6	80	235-238

Çizelge 3'ün devamı

114		Riflaks, 4 Å moleküler elek, H_2SO_4 (kat.)	4	83	//
114		o.s., $MgSO_4$	12	92	//
114		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	10	66	//
115		Riflaks, 4 Å moleküler elek	10	37	177-179
115		Riflaks, $MgSO_4$	7	83	//
115		o.s., $MgSO_4$	10	83	//
115		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	8	94	//
116		Riflaks, 4 Å moleküler elek	6	37	175-177
116		Riflaks, $MgSO_4$	7	81	//
116		o.s., $MgSO_4$	10	94	//
116		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	8	85	//

Etil köprülü bis-Schiff bazlarının IR spektrumları incelendiğinde, başlangıç maddesi birincil aromatik amin 4,4'-diaminobibenzil **109**, 3445 ve 3210 cm^{-1}' de amino (NH_2) grubuna ait ikili piklerin ve diğer başlangıç maddesi aromatik aldehitlere ait pik 1841-1672 cm^{-1}'de aldehit karboniline (C=O) ait absorpsiyon piklerinin kaybolması ve reaksiyon sonucunda oluşan Schiff bazlarına ait 1624-1604 cm^{-1}' de imin (HC=N) grubunun yeni keskin absorpsiyon pikinin oluşması reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. ^{1}H-NMR spektrumunda önemli pik imin (HC=N) protonuna ait olan piktir ve etil köprülü bis-Schiff bazlarında 8,63-8,30 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. ^{13}C-NMR spektrumunda imin (HC=N) karbonuna ait pik ise 160,54-152,77 ppm de gözlenmiştir.

Bis-Schiff bazı **110'**nün IR spektrumunda gözlenen absorpsiyon pikleri beklenildiği gibi, 3028 cm^{-1}'de aromatik CH gerilmesi, 2916 cm^{-1}'de alifatik CH gerilmesi, 1624 cm^{-1}'de C=N gerilmesi, 1595-1450 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilmesi, 1190-1138 cm^{-1}'de C-N gerilmesi ve 826-687 cm^{-1}' de mono ve para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmeleridir (Ek-8a). Molekülün ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 8,47 ppm'de imin (HC=N) protonuna ait tekli pik, 7,90 ve 7,47 ppm'de aromatik protonlara ait iki ayrı tekli, 7,21-7,15 ppm'de aromatik protonlara ait dörtlü pikler ve 2,96 ppm'de etil (-CH_2CH_2-) köprüsüne ait protonların verdiği tekli pikler gözlenmiştir (Ek-8b). ^{13}C-NMR analizinde 160,54 ve 159,87 ppm'de imin (HC=N) ait iki pik, 160,54-120,78 ppm'de aromatik karbonlara ait pikler ve 37,88 ve 37,67 ppm'de (-CH_2-CH_2-) ait iki pik gözlendi (Ek-8c).

Bis-Schiff bazı **111**'in IR spektrumuna ait absorpsiyon değerleri incelendiğinde, 3065 cm^{-1} OH gerilmesi yayvan pik, 3029 cm^{-1} aromatik CH gerilmesi zayıf pik, 2917 cm^{-1} alifatik CH gerilmesi zayıf pik, 1615 cm^{-1} C=N gerilmesi keskin ve kuvvetli pik, 1599-1409 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1283-1112 cm^{-1} C-N ve C-O gerilmesi, 853-750 cm-1'de orto ve para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmeleri gözlenmiştir (Ek-9a). ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 13,34 ppm'de OH protonuna ait tekli pik, 8,63 ppm'de imin (HC=N) protonuna ait tekli pik, 7,39 ppm'de Ar-CH protonlara ait çoklu pikler, 7,21 ve 7 ppm'de Ar-CH protonlarına ait iki ayrı ikili pikler, 6,93 ppm'de Ar-CH protonlara ait üçlünün ikilisi pikler ve 2,97 ppm'de CH_2 protonlarına ait tekli pik gözlenmesi molekül **111**'in sentezinin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Ek-9b).

Bis-Schiff bazı **112**'nin IR spektrumunda beklenen absorpsiyon bantları, 3106 cm^{-1}' de OH gerilmesine ait yayvan bir bant görülmesi –OH grubunun molekül içi hidrojen bağı yaptığını göstermektedir. 3025 cm^{-1} ve 2970 cm^{-1}' de aromatik ve alifatik CH gerilmeleri için zayıf pikler görülmüştür ve 1621 cm^{-1}' de imin (HC=N) gerilmesine ait keskin bant gözlenmesi Schiff bazı sentezinin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Aromatik C=C ait gerilmeler ise, 1578-1417 cm^{-1}' de gözlenmiştir. 1235-1123 cm^{-1}' de görülen pikler C-N ve C-O-C gerilmelerini aittir ve 897-696 cm^{-1}' de para sübstitüe benzen ait C-H düzlem dışı eğilmesi yapıyı aydınlatmaktadır (Ek-10a). ^{1}H-NMR spektroskopisi analizinde ise 13,90 ppm'de OH protonuna ait tekli yayvan pik, 8,40 ppm'de imin (HC=N) protonuna ait tekli pik, 7,16-7,12, 6,21 ve 6,17 ppm'de aromatik CH protonlarına ait sırasıyla on protonluk çoklu pikler, iki protonluk ikilinin ikilisi pikler ve iki protonluk ikili pikler, 3,38 ppm'de N-CH_2 protonlarına ait dörtlü pikler ve 2,92 ppm'de -CH_2 protonlara ait tekli pik ve 1,19 ppm'de CH_3 protonlara ait üçlü pikler gözlenmiştir. Bu spektrum verileri, bis-Schiff bazı

112'nin yapısını desteklemektedir (Ek-10b). Molekülün ^{13}C-NMR spektrumunda ise OH grubu bağlı aromatik karbon 164,57 ppm'de, imin (HC=N) karbonuna ait E/Z izomer karışımı olarak 159,78 ve 151,83 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler ise 146,62-77,46 ppm'de, N-CH_2 E/Z izomer karışımına ait pikler şeklinde 45,35, 44,96 ve 44,03 ppm'de, etil (-CH_2-CH_2-) köprüsündeki karbonlara ait pik 37,63 ppm'de ve CH_3 karbonuna ait pik 12,87 ppm'de gözlenmiştir (Ek-10c).

Bis-Schiff bazı **113**'ün IR spektrumunda görülen önemli absorpsiyon bantları 3110 cm^{-1} OH gerilmesi yayvan, 3025 aromatik C-H gerilmesi, 2940 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1621 cm^{-1} C=N gerilmesi keskin, 1587-1417 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1287-1159 cm^{-1} C-N ve C-O-C gerilmeleri, 869-726 $cm^{-1'}$ de para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmeleridir (Ek-11).

Bis-Schiff bazı **114**'ün IR spektrumu incelendiğinde 3033 cm^{-1}'de görülen zayıf bant aromatik C-H gerilmesini, 2861 cm^{-1}'de zayıf bant alifatik CH gerilmesini, 1625 cm^{-1}' de keskin bant C=N gerilmesini, 1600-1421 cm^{-1}' de orta kuvvetli bantlar aromatik C=C gerilmesini, 1245-1107 cm^{-1}' de C-N ve C-O-C gerilmelerini ve 883-694 cm^{-1}' de para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmesini göstermektedir (Ek-12).

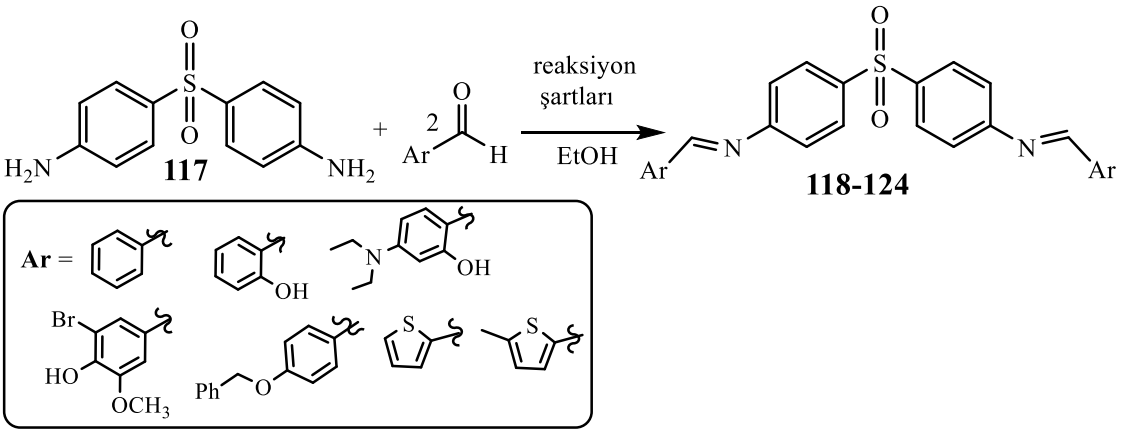
Bis-Schiff bazı **115**'in IR spektrumunda beklenen absorpsiyon bantları aromatik C-H gerilmesi 3023 cm^{-1}, alifatik C-H gerilmesi 2916 cm^{-1}, C=N gerilmesi 1614 cm^{-1}, aromatik C=C gerilmesi 1584-1426 cm^{-1}, C-N gerilmesi 1232-1100 cm^{-1} ve para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmesi ve C-S gerimeleri 840-709 cm^{-1}' de gözlenmesi bileşik **115**'in sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Ek-13a). ^{1}H-NMR spektrumda 8,57 ppm'de imin (HC=N) protonuna ait tekli pik, 7,49-7,45 ve 7,17-7,10 ppm'de aromatik protonlara ait sırasıyla dört protonluk ikilinin ikilisi pikler ve 10 protonluk çoklu pikler ve 2,93 ppm'de (CH_2-CH_2-) protonuna ait tekli pik olarak gelmesi bis-Schiff bazı **115**'in yapısını desteklemektedir (Ek-13b). Bis-Schiff bazı **115**'in ^{13}C-NMR spektrumunda imin (HC=N) E/Z izomer karışımına ait pikler 152,74 ve 152,49 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler ise 149,34-121,38 ppm'de ve (CH_2-CH_2-) E/Z izomer karışımına ait pikler 38,08 ve 37,60 ppm'de gözlenmiştir (Ek-13b).

Bis-Schiff bazı **116**'nın IR spektrumun incelendiğinde gözlenen önemli absorpsiyon bantları 3023 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2921 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1613 cm^{-1} C=N gerilmesi, 1588- 1470 cm^{-1} aromatik C=C, 12401-1102 cm^{-1}'de C-N gerilmesi ve 862-697 cm^{-1}'de para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmesi ve C-S gerilmeleri reaksiyonun geçekleştiğini kanıtlamaktadır (Ek-14a). Molekül **116**'nın ^{1}H-NMR spektrumunda imin

(HC=N) E/Z izomer karışımın protonlarına ait majör izomer tekli pik ve minör izomer tekli pik sırasıyla 8,30 ve 8,45 ppm'de, aromatik protonlara ait on protonluk çoklu pikler ve iki protonluk ikili pikler sarasıyla 7,26-6,98 ppm'de ve 6,77-6,63 ppm'de, (CH_2-CH_2-) protonlara ait majör izomer ve minör izomer iki tekli pik sırasıyla 2,91 ve 2,77 ppm'de ve sırasıyla pik CH_3 protonlara ait majör izomer ve minör izomer iki tekli pik sırasıyla 2,53 ve 2,38 ppm'de gözlenmiştir ve yapıya desteklemektedir (Ek-14b). ^{13}C-NMR spektrumunda 152,77 ve 152,64 ppm'de gelen pikler imin (HC=N) karbonuna, 149,57-120,78 ppm'deki pikler aromatik karbonlara, 38,19 ve 37,62 ppm'de gözlenen pikler (CH_2-CH_2-) karbonuna, 16,46 ve 15,81 ppm'de gözlenen pikler ise CH_3 karbonuna ait piklerdir ve **116**'nın molekül yapısını desteklemektedir (Ek-14c).

Sülfo Köprülü Bis-Schiff Bazlarının Sentezi

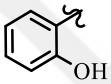
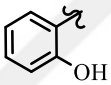
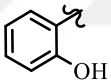
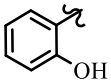
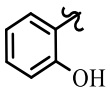
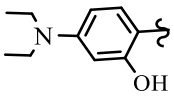
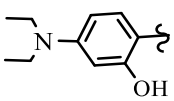
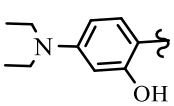
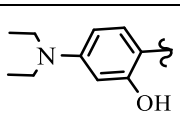
Sülfo köprülü bis-Schiff bazları 4,4'-diaminodifenilsülfo **117**'nin aromatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonuyla EtOH içinde farklı reaksiyon şartları altında katalizörsüz ve katalizörlü (H_2SO_4) ortamda iyi verimlerle elde edilmiş (Şekil 62).



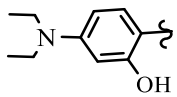
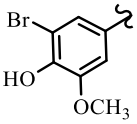
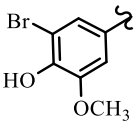
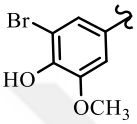
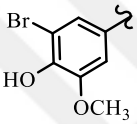
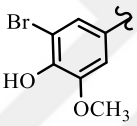
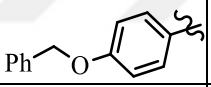
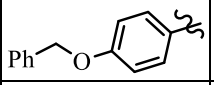
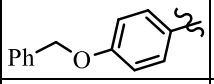
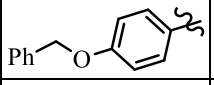
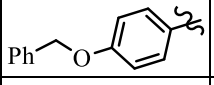
Şekil 62. Sülfo köprülü bis-Schiff bazlarının genel sentezi

Senteze gerçekleştiren **118-124** bileşiklerinin reaksiyon şartları ve fiziksel özellikleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir (Çizelge 4)

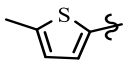
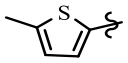
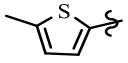
Çizelge 4. Sülfo köprülü bis-Schiff bazlarının reaksiyon şartları fiziksel özellikleri

Ürün No.	Ar	Reaksiyon şartları	Süre (sa.)	Verim (%)	E.N. (°C)
118		Riflaks, 4 Å moleküler elek	6	61	222-224
118		Riflaks, 4 Å moleküler elek H_2SO_4 (kat.)	7	29	//
118		Riflaks, $MgSO_4$	6	60	//
118		o.s., $MgSO_4$	12	63	//
118		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	10	38	//
119		Riflaks, 4 Å moleküler elek	7	74	272-274
119		Riflaks, 4 Å moleküler elek H_2SO_4 (kat.)	7	98	//
119		Riflaks, $MgSO_4$	6	97	//
119		o.s., $MgSO_4$	12	77	//
119		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	8	96	//
120		Riflaks, 4 Å moleküler elek	12	45	216-218
120		Riflaks, 4 Å moleküler elek H_2SO_4 (kat.)	6	89	
120		Riflaks, $MgSO_4$	8	58	//
120		o.s., $MgSO_4$	14	77	//

Çizelge 4'ün devamı

120		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	10	92	//
121		Riflaks, 4 Å moleküler elek	12	44	167-169
121		Riflaks, 4 Å moleküler elek, H_2SO_4 (kat.)	6	69	//
121		Riflaks, $MgSO_4$	8	87	//
121		o.s., $MgSO_4$	24	84	//
121		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	16	57	//
122		Riflaks ,4 Å moleküler elek	13	65	258-261
122		Riflaks, 4 Å moleküler elek, H_2SO_4 (kat.)	8	68	//
122		Riflaks, $MgSO_4$	8	72	//
122		o.s., $MgSO_4$	18	33	//
122		o.s., $MgSO_4$ H_2SO_4 (kat.)	11	57	//
123		Riflaks, $MgSO_4$	7	64	224-226
123		o.s., $MgSO_4$	20	41	//
123		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	17	58	//

Çizelge 4'ün devamı

124		Riflaks, $MgSO_4$	7	68	257-259
124		o.s., $MgSO_4$	20	66	//
124		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	16	48	//

Sülfo köprülü bis-Schiff bazlarının sentezinin gerçekleştiği IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik analiz yöntemleriyle kanıtlanmıştır. Bis-Schiff bazları **118-124**'ün IR spektroskopisi analizinde 3466-3339 cm^{-1}'' de amino grubuna ait NH_2 piki ve 1841-1672 cm^{-1}'' de aromatik aldehitin karbonil (C=O) pikinin kayıp olduğu ve 1635-1613 cm^{-1}'' de Schiff bazlarında imin (HC=N) grubuna ait yeni pik oluştuğu gözlenmiştir.

Bis-Schiff bazı **118**'in IR spektrumumda aromatik C-H gerilmesi 3058 cm^{-1}''de ve alifatik C-H gerilmesi 2891 cm^{-1}'' de zayıf şiddette, C=N gerilmesi 1635 cm^{-1}'' de keskin ve kuvvetli, aromatik C=C gerilmesi 1587-1403 cm^{-1}'' de, C-N ve O=S gerilmeleri 1281-1103 cm^{-1}'' de keskin ve orta şiddette, para sübstitüe benzene ait C-H düzlem dışı eğilmeleri ve C-S gerilmeleri 879-670 cm^{-1}'' de orta şiddette bantlar olarak gözlenmiştir ve **118**'in yapısını desteklemektedir (Ek-15a). Bis-Schiff bazı **118**'in ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde imin (HC=N) protonuna ait tekli pikler minör izomer 8,55 ppm'de ve majör izomer 8,53 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait pikler ise dört protonluk pikler ikilinin ikilisi pikler, çoklu pikler ve ikili pikler sırasıyla 7,88-7,79, 7,52-7,56 ve 7,31 ppm'de ve iki protonluk tekli pik 6,11 ppm'de gözlenmiştir (Ek-15b). ^{13}C-NMR spektrumunda ise 163,69 ppm'deki pik imin (HC=N) karbonuna ait ve 155,65-112,93 ppm'deki görülen 14 tane pik ise aromatik karbonların E/Z izomer karışımına aittir ve **118**'in molekül yapısını desteklemektedir (Ek-15c).

Bis-Schiff bazı **119**'un IR spektrumunda görülen önemli absorpsiyon bantları; 3226-3146 cm^{-1}'de OH grubu gerilmesi yayvan bant, 3035 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilmesi, 2919 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmesi, 1613 cm^{-1}'de C=N gerilmesi keskin ve kuvvetli bant, 1588-1404 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilmesi, 1278-1107 cm^{-1}'de C-N ve O=S gerilmesi ve 848-704 cm^{-1}'de orto ve para sübstitüe benzene ait C-H düzlem dışı eğilme ve C-S gerilme banlarıdır (Ek-16a). ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 12,35 ppm'de görülen tekli yayvan pik OH protona ait ve 8,91 ppm'de majör izomer, 8,89 ppm'de minör izomer tekli pikler ise

imin (HC=N) protonuna (E/Z karışımı) aittir. 8,02-7,98 ppm'de dört protonluk çoklu pikler, 7,64 ppm'de iki protonluk bozulmuş üçlü pikler, 7,56-7,49 ppm'de dört protonluk çoklu pikler, 7,44-7,40 ppm'de iki protonluk çoklu pikler ve 6,95 ppm'de dört protonluk ikli pikler aromatik protonlara aittir ve **119**'un sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Ek-16b).

Bis-Schiff bazı **120**'nin IR spektrumu incelendiğinde OH gerilmesi 3345 cm^{-1}' de yayvan pik olarak gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri sırasıyla 3065 ve 2973 cm^{-1}' de gözlenmiştir. 1619 cm^{-1}' de görülen keskin pik ise imin (HC=N) gerilmesine aittir. 1580-140 cm^{-1}' de aromatik C=C gerilmesi, 1244-1100 cm^{-1}' de C-N ve O=S gerilemesi ve 837-679 cm^{-1}' de para sübstitüe benzene ait C-H düzlem dışı eğilmesi ve C-S gerilmeleri gözlenmiştir (Ek-17a). Bileşik **120**'nin ^{1}H-NMR spektrumunda OH protona ait tekli pik 13,19 ppm'de imin (HC=N) E/Z izomer karışımı protonuna ait minör izomer ve majör izomer tekli pik sırasıyla, 8,65, ve 8,63 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait pikler 7,77 ppm, 7,50-7,26 ppm, 6,58 ppm, 6,28 ppm ve 6,09 ppm'de sırasıyla dört protonluk ikili pik, dört protonluk çoklu pikler ve iki porotunluk ikili pikler olarak gelmiştir. CH_3**CH_2** protonlara ait dörtlü pik 3,29 ppm'de ve **CH_3**CH_2 pontonlara ait üçlü pik 1,05 ppm'de gözlenmiştir (Ek-17b). ^{13}C-NMR spektrumunda imin (HC=N) karbonuna ait iki pik 64,06 ve 163,66 ppm'de, aromatik karbonlara ait 16 pik 154,09-97,18 ppm'de ve CH_2 karbonuna ait iki pikin 44,53 ve 13,06 ppm'de gelmesi molekül **120**'nin E/Z izomer karışımı olduğu ve reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Ek-17c).

Bis-Schiff bazı **121**'in IR spektrumunda görülen önemli absorpsiyon bantlar 3203 cm^{-1}'de OH gerilmesi, 3067 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilmesi, 2868 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmesi, 1619 cm^{-1}'de imin (HC=N) gerilmesi keskin ve kuvvetli pik, 1606-1423 cm^{-1}'de C=C gerilmesi, 1298-1105 cm^{-1}'de C-N ve O=S gerilmeleri ve 888-668 cm^{-1}'de, para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmeleri ve C-S gerilmeleridir (Ek-18a).

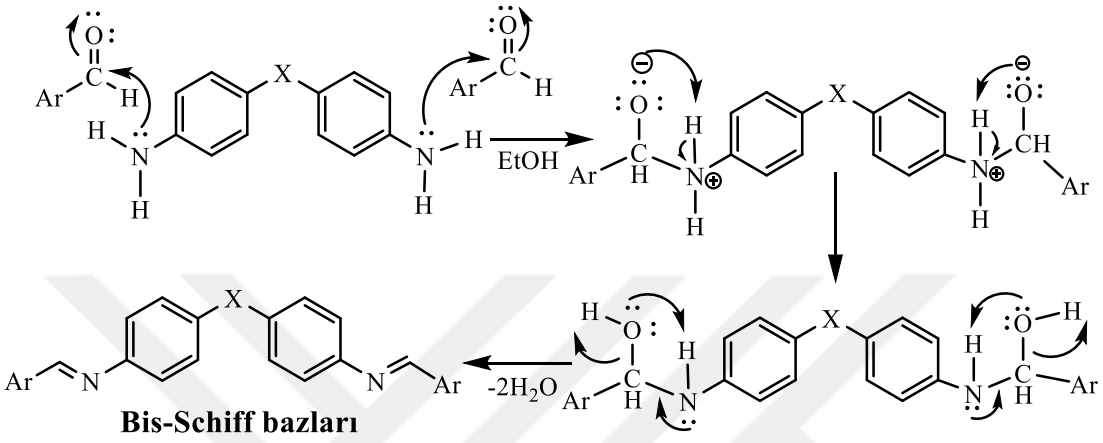
Bis-Schiff bazı **122**'nin IR spektroskopisi analizinde 3066 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilmesi, 2867 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmesi, 1619 cm^{-1}'de imin (HC=N) gerilmesi keskin ve kuvvetli pik, 1608-1408 cm^{-1}'de C=C gerilmesi, 1297-1104 cm^{-1}'de ^{C}-N ve O=S gerilmeleri ve 829-666 cm^{-1}' de para sübstitüe benzen C-H düzlem dışı eğilmeleri ve C-S gerilmeleri gözlenmiştir (Ek-19a). ^{1}H-NMR spektrumunda 8,46 ppm'de gözlenen tekli pik imin (HC=N) protonuna aittir. 7,83 ppm'de dört protonluk ikilinin ikilisi pik, 7,51ppm'de dört protonluk ikili pik, 7,41-7,27 ppm'de çoklu pikler, 7,13 ppm'de dört protonluk ikilinin ikilisi pik, 6,60-6,53 ppm'de dört protonluk çoklu pikler ve 6,12 ppm'de dört protonluk ikili pik aromatik protonlara ait piklerdir. 5,19 ppm'de minör izomer ve 5,16 ppm'de majör

izomer iki tekli pik CH_2 pontonlarına aittir ve bileşik **122**'nin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Ek-19b). ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde imin (HC=N) karbonuna ait iki pik E/Z izomer karışımı olarak 163,86 ve 162,78 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait 14 pik E/Z izomer karışımı olarak 153,29-113,38 ppm'de ve -O-**CH_2**-Ph E/Z izomer karışımına ait iki pik 70,22 ve 70,04 ppm'de gelmesi bileşik **122**'nin molekül yapısını desteklemektedir (Ek-19c).

Bis-Schiff bazı **123**'ün IR spektrumu incelendiğinde aromatik C-H gerilmesi 3099 cm^{-1}' de alifatik C-H gerilmesi 2882 cm^{-1}' de, imin (HC=N) gerilmesi 1619 cm^{-1} de, aromatik C=C gerilmesi 1587-1402 cm^{-1}' de, C-N ve O=S gerilmeleri 1297-1102 cm^{-1}' de, para sübstitüe benzene ait C-H düzlem dışı eğilmeleri ve C-S gerilmeleri 830-669 cm^{-1}' de gözlenmiştir ve **123**'ün molekül yapısını desteklemektedir (Ek-20a). Bileşik **123**'ün ^{1}H-NMR spektroskopisi analizinde piklerin E/Z izomer karışımı olarak gelmesi nedeniyle fazla pik gözlenmiştir. Spektrumda 8,72 ppm'de majör izomer, 8,71 ppm'de minör izomer iki tekli pik imin (HC=N) protonuna aittir. Benzen ve tiyofen pontonlarına ait pikler ise 7,83-7,78 ppm'de altı protonluk çoklu pik, 7,68 ppm'de iki protonluk tekli pik, 7,51 ve 7,30 ppm'de dört protonluk ikilinin ikilisi iki ayrı pik, 7,20 ppm'de iki, protonluk bozulmuş ikili pik, 6,58 ppm'de dört protonluk ikilinin ikilisi pik ve 6,13 ppm'de dört protonluk tekli pik olarak gözlenmiştir (Ek-20b). ^{13}C-NMR spektrumunda ise imin (HC=N) karbonuna ait pik 156,82 ppm'de ve aromatik karbonlara ait beklenen pikler E/Z karışımı olarak 154,92-113,58 ppm'de gelmesi bileşik **123**'ün sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Ek-20c).

Bis-Schiff bazı **124**'ün IR spektrumunda gözlenen önemli absorpsiyon bantları 3056 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2975 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmesi, 1616 cm^{-1}'de imin (HC=N) gerilmesi, 1592-1404 cm^{-1}'de C=C gerilmesi, 1297-1102 cm^{-1}'de C-N ve O=S gerilmeleri ve 856-654 cm^{-1}'de para sübstitüe benzene ait düzlem dışı eğilmeleri ve C-S gerilmeleridir ve **124**'ün molekül yapısını desteklemektedir (Ek-21a). Bileşik **124**'ün ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde imin (HC=N) protonuna ait tekli pik 8,60 ppm'de gelmiştir. Aromatik protonlara ait pikler ise E/Z izomer karışımı olarak 7,76 ppm'de dört protonluk ikili pik, 7,53-7,48 ppm'de altı protonluk çoklu pikler, 7,29 ppm'de dört protonluk ikili pik, 6,90 ppm'de iki protonluk tekli pik, 6,57 ppm'de dört protonluk ikili pik ve 6,12 ppm'de dört protonluk tekli pik gözlenmiştir (Ek-21b). Molekülün ^{13}C-NMR spektrumunda ise imin (HC=N) karbonuna ait pik 156,60 ppm'de aromatik karbonlara ait 12 pik E/Z izomer karışım olarak 155,04-113,55 ppm'de ve CH_3 karbonuna ait pik 16,20 ppm'de gelmiştir ve **124**'ün molekül yapısını desteklemektedir (Ek-21c).

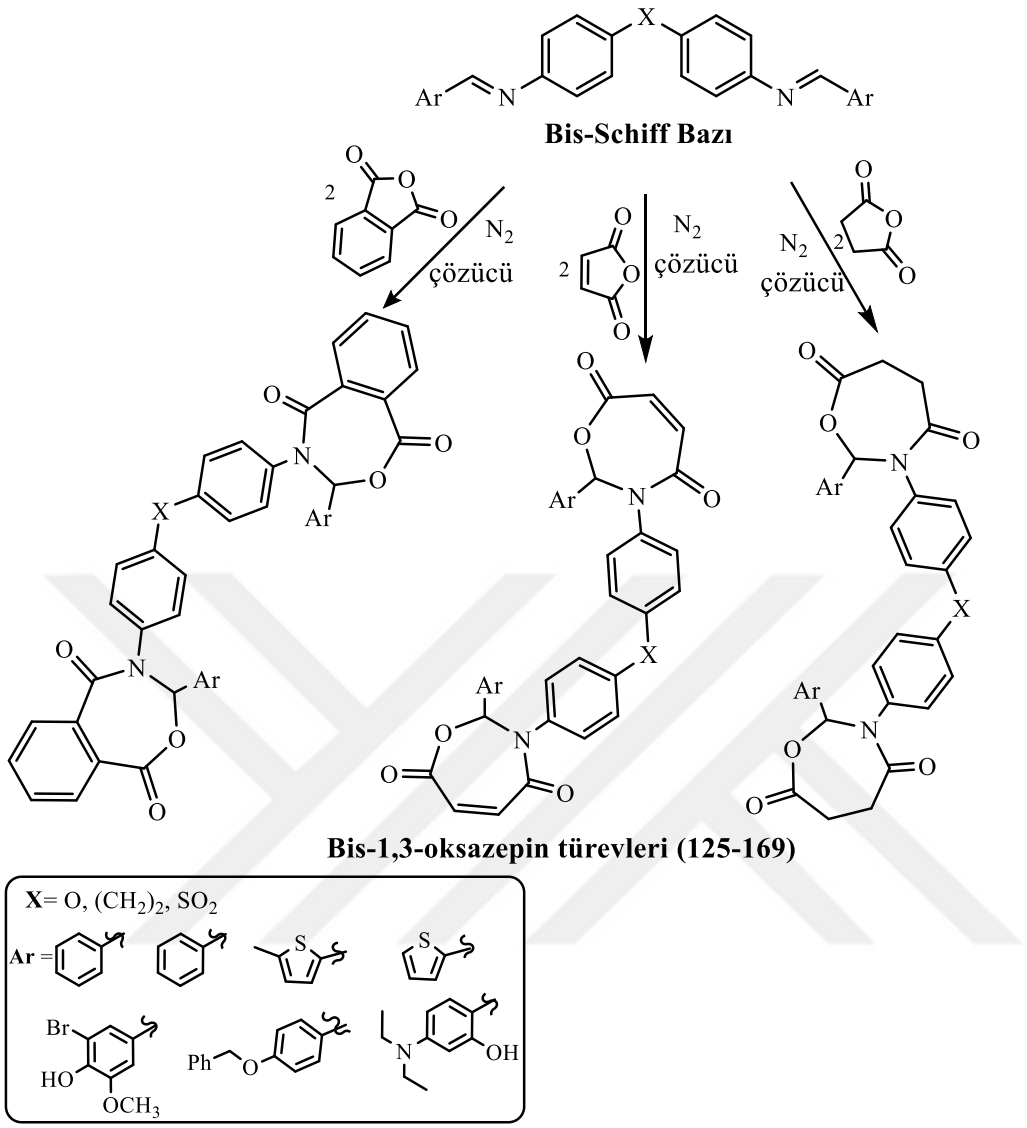
Eter, etil ve sülfo köprülü birincil aromatik diaminlerin, aromatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonunda nükleofilik amino (NH_2) grubunun, aldehitin elektrofilik karbonil karbonuna nükleofilik katılması ve su çıkışıyla bis-Schiff bazları oluşmaktadır (Şekil 63).



Şekil 63. Bis-Schiff bazları sentezinin mekanizması

4.1.2. Bis-1,3-okazepin Türevlerinin Sentezi

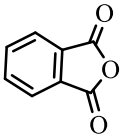
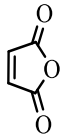
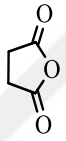
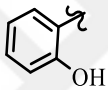
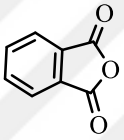
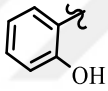
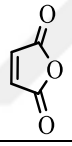
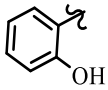
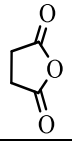
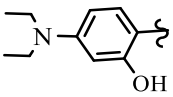
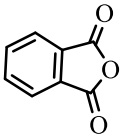
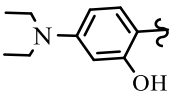
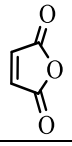
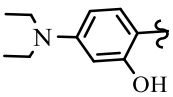
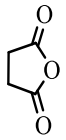
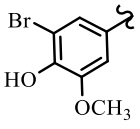
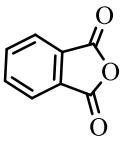
Bis-1,3-oksazepin türevlerinin sentezi, bis-Schiff bazları ve halkalı anhidritlerin (süksinik anhidrit, ftalik anhidrit ve maleik anhidrit) [2+5] halkalaşma reaksiyonuyla farklı çözücülerde (benzen, toluen, THF), N_2 gazı atmosferi altında riflaks edilerek gerçekleştirilmiştir (Şekil 62). Bis-1,3-oksazepin türevlerinin sentezinin gerçekleştiği FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopisi analizleriyle kanıtlanmıştır.



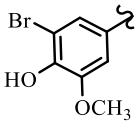
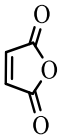
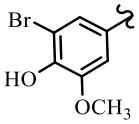
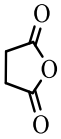
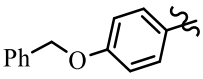
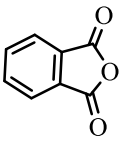
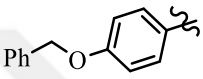
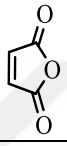
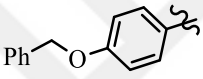
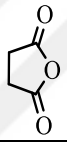
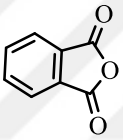
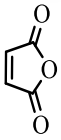
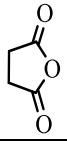
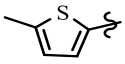
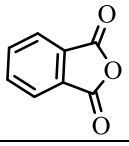
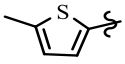
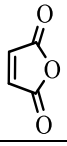
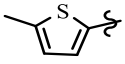
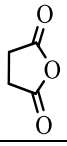
Şekil 64. Bis-1,3-oksazepin türevlerinin genel sentezi

Bis-1,3-oksazepin türevlerinin sentezlerinde kullanılan çözücülerden benzenin daha uygun çözücü olduğu ve reaksiyonda iyi verimlerle bis-1,3-oksazepinlerin sentezlendiği görülmüştür. THF ve toluen daha yeşil çözücü olarak deneme amacıyla birkaç sentezde kullanılmıştır. Ürün **130**'un sentezi, benzen, THF ve toluen içinde farklı sürelerle denenmiş ama IR spektroskopisi analizinden sentezinin gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Elde edilen bis-1,3-oksazepin türevlerinin reaksiyon şartları ve fiziksel özellikleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir (Çizelge 5).

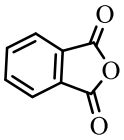
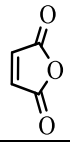
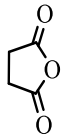
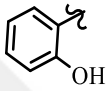
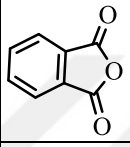
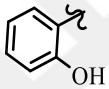
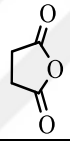
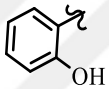
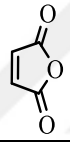
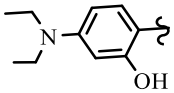
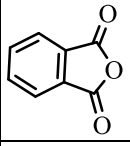
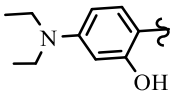
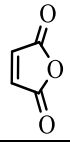
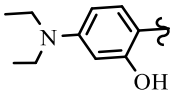
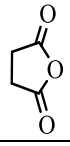
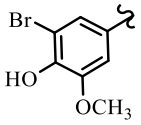
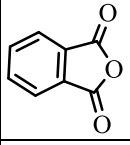
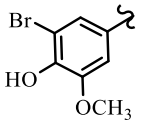
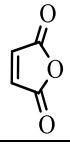
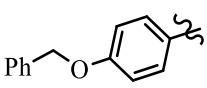
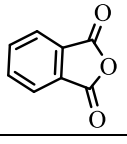
Çizelge 5. Bis-1,3-oksazepin türevlerinin reaksiyon şartları ve fiziksel özellikleri

Ürün No.	X	Ar	Anhidrit	Çözücü	Süre (sa.)	Verim (%)	E.N. (°C)
125	O			Benzen	15	59	163-166
					23	53	
				Toluen	15	51	
126	O			Benzen	11	73	204-206
					23	75	
				Toluen	12,5	52	
				THF	6	32	
127	O			Benzen	15	72	263-265
					23	70	
				THF	14	68	
128	O			Benzen	14	54	186-188
129	O			Benzen	15	58	203-205
130	O			Benzen Toluen THF	Reaksiyon gerçekleşmedi		
131	O			Benzen	22	12	148-150
132	O			Benzen	19	62	112-115
					22	58	
133	O			Benzen	21	70	118-120
134	O			Benzen	22	59	138-140

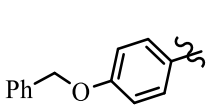
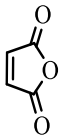
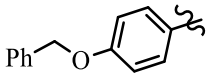
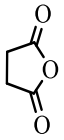
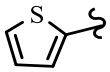
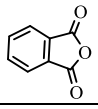
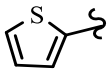
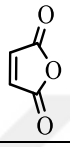
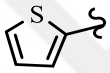
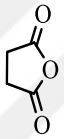
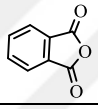
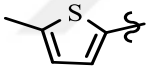
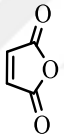
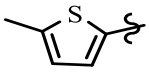
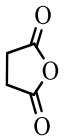
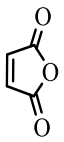
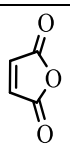
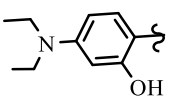
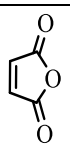
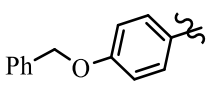
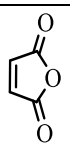
Çizelge 5'in devamı

135	O			Benzen	22	70	172-174
136	O			Benzen	23	68	212-214
137	O			Benzen	22	59	248-250
138	O			Benzen	22	69	192-194
139	O			Benzen	22	69	253-255
140	O			Benzen	23	64	160-163
141	O			Benzen	23	72	167-169
142	O			Benzen	21	86	192-194
143	O			Benzen	21	57	148-150 bozunma
144	O			Benzen	21	51	197-200 bozunma
145	O			Benzen	21	26	200-204 bozunma

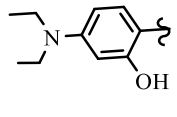
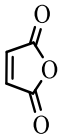
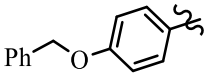
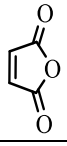
Çizelge 5'in devamı

146	$(CH_2)_2$			Benzen	22	75	280-282 bozunma
				THF	21	71	
147	$(CH_2)_2$			Benzen	22	58	228-230 bozunma
				THF	6	50	
148	$(CH_2)_2$			Benzen	22	40	282-284 bozunma
				THF	23	62	
149	$(CH_2)_2$			Benzen	21	84	193-195 bozumna
150	$(CH_2)_2$			Benzen	23	63	228-230 bozunma
151	$(CH_2)_2$			Benzen	21	66	250-252 bozunma
152	$(CH_2)_2$			Benzen	21	73	228-240 bozunma
153	$(CH_2)_2$			Benzen	22	85	197-200 bozunma
154	$(CH_2)_2$			Benzen	21	80	220-223 bozunma
155	$(CH_2)_2$			Benzen	22	52	189-192 bozunma
156	$(CH_2)_2$			Benzen	22	78	225-228
157	$(CH_2)_2$			Benzen	22	56	216-218

Çizelge 5'in devamı

158	$(CH_2)_2$			Benzen	22	52	242-244
159	$(CH_2)_2$			Benzen	22	64	235-237
160	$(CH_2)_2$			Benzen	21	34	290-293 bozunma
161	$(CH_2)_2$			Benzen	22	46	220-224 bozunma
162	$(CH_2)_2$			Benzen	23	60	174-176 bozunma
163	$(CH_2)_2$			Benzen	23	46	210-220 bozunma
164	$(CH_2)_2$			Benzen	22	42	200-210 bozunma
165	$(CH_2)_2$			Benzen	22	22	190-192 bozunma
166	SO_2			Benzen	23	73	194-196
167	SO_2			Benzen	23	64	243-245
168	SO_2			Benzen	23	89	163-165
169	SO_2			Benzen	23	68	201-203

Çizelge 5'in devamı

168	SO_2			Benzen	23	89	163-165
169	SO_2			Benzen	23	68	201-203

Bis-1,3-oksazepin türevlerinin IR spektrumları incelendiğinde 1635-1604 cm^{-1}' de imine (HC=N) ait keskin pikin kayıp olduğu ve 1722-1606 cm^{-1}' de lakton ve laktam karbonil (C=O) grubuna ait yeni ikili pik olarak oluştuğu gözlenmiştir. Spektrumda karbonil grubuna (C=O) ait gözlenen iki pikten, ilk gelen pik (1722-1682 cm^{-1}) laktona ve ikinci pik (1707-1606 cm^{-1}) ise laktama aittir. Spektrumda aromatik C-H gerilmesi zayıf 3100-3000 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilmesi zayıf 2999-2850 cm^{-1} de, aromatik C=C gerilmesi 1625-1400 cm^{-1}' de C-N ve C-O-C gerilmeleri 1300-1100 cm^{-1}' de ve mono, orto, meta ve para sübstitüe benzene ait C-H düzlem dışı eğilmeler 875-650 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bis-1,3-oksazepin türevlerinin IR spektrumunda gözlenen absorpsiyon bantları molekül yapılarını desteklemektedir (Ek-22a-65a).

^{1}H-NMR spektroskopisi analizinde, dikkat edilmesi gereken en önemli pik oksazepin halkasında CH protonuna ait piktir ve 1,3-oksazepinlerde tekli pik olarak 9,56-10,33 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumlarda aromatik pontonlara ait pekler 8,92-6,00 ppm'de gözlenmiştir. ^{13}C-NMR spektrumunda önemli pikler ise oksazepin halkasında karbonil (C=O) karbonlarına ait piklerdir ve 170-160 ppm arasında gözlenmiştir.

Bis-1,3-oksazepin **125**'in ^{1}H-NMR spektrumunda, oksazepin halkasında C-H protonuna ait tekli pik 10,28 ppm'de gözlenmiştir. Gözlenen dört protonluk bozulmuş ikili pik 7,83 ppm'de, on protonlık çoklu pikler 7,66-7,58 ppm'de, sekiz protonluk çoklu pikler 7,53-7,48 ppm'de ve dört protonluk bozulmuş ikili pik 6,95 ppm'de aromatik protonlara aittir ve molekül **125**'in sentezinin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Ek-22b).

Bileşik **126**'nın ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 10,41 ppm'de oksazepin halkasındaki C-H protonuna ait tekli pik gözlenmiştir. Dört protonluk ikili pik, iki protonluk tekli pik, dört protonluk tekli pik ve iki dört protonluk ikili pikler sırasıyla 7,88, 7,57, 7,48,

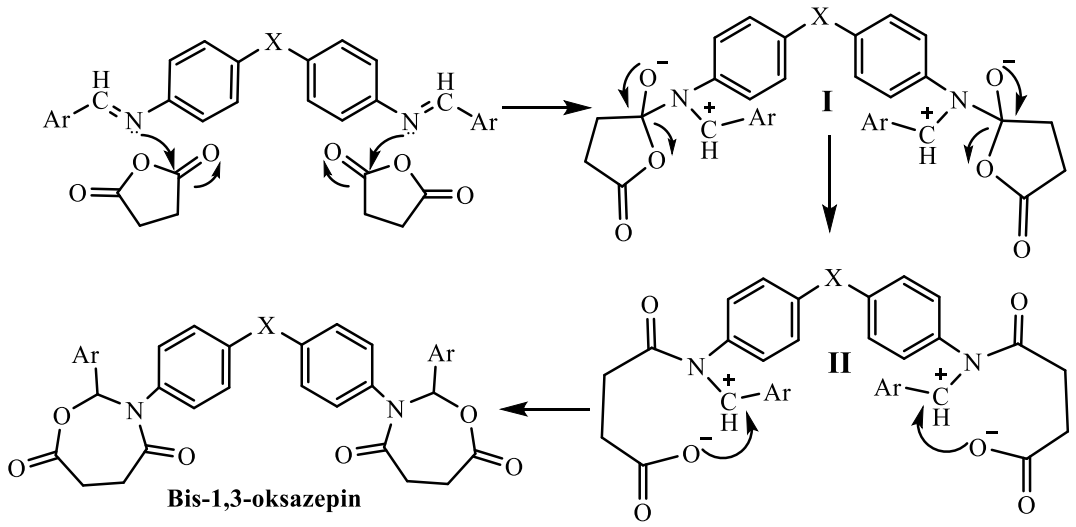
7,32 ,6,94 ppm'de gözlenmiştir ve bu pikler aromatik protonlara aittir. 6,41ve 6,27 ppm'de gelen iki ayrı ikili pikler oksazepin halkasındaki =CH pontonunu göstermektedir (Ek-23b).

Bileşik **128**'in ^{1}H-NMR spektrumunda OH protonuna ait tekli pik 13,08 ppm'de, oksazepin halkasındaki -C-H protonuna ait iki tekli pik izomer karışım olarak 10,33, 10,28 ppm'de ve aromatik protonlar ait pikler 8,92-6,90 ppm'de gözlenmiştir (Ek-25b).

^{1}H-NMR spektroskopisi analizinde OH protona ait tekli pik 13,5 ppm'de, oksazepin halkasındaki -CH protonuna ait tekli pik 10,52 ppm'de, aromatik protonlara ait pikler 8,91-6,91 ppm'de ve oksazepin halkasındaki =C-H protonuna ait iki tekli pik 6,41, 6,25 ppm'de gözlenmiştir ve bileşik **129**'ün molekül yapısını desteklemektedir (Ek-26b).

Bileşik **132**'nin ^{1}H-NMR spektrumunda 11,21 ppm'de OH protona ait tekli yayvan pik, 9,56 ppm'de oksazepin halkasındaki -C-H protonuna ait tekli pik, 8,65-6,40 ppm'de aromatik protonlara ait pikler, 6,13 ve 6,13 ppm'de oksazepin halkasındaki =CH pontonuna ait iki ayrı ikili pik gözlenmiştir ve verileri bileşik **132**'nin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Ek-28b).

Bis-1,3-oksazepin sentezinde Schiff bazının nükleofilik imin (HN=N) grubunun, halkalı anhidritin elektrofilik karbonil karbonuna (C=O) nükleofilik katılmasıyla dipolar ara ürün **I** ve **II** oluşmaktadır. Sonra ara ürün **II**'nin molekül içi [2+5] halkalaşmasıyla bis-1,3-oksazepin türevleri oluşmaktadır (Şekil 65).

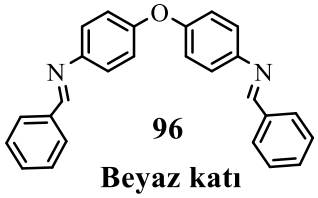
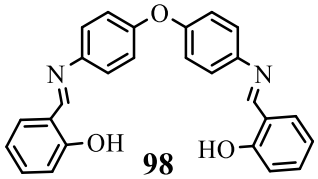


Şekil 65. Bis-1,3-oksazepin sentezinin mekanizması

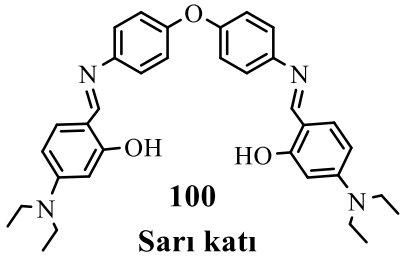
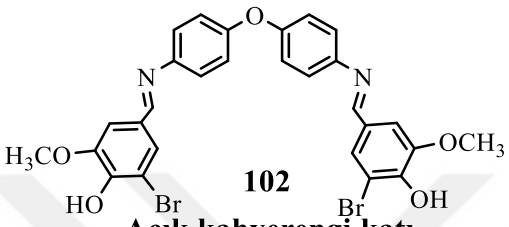
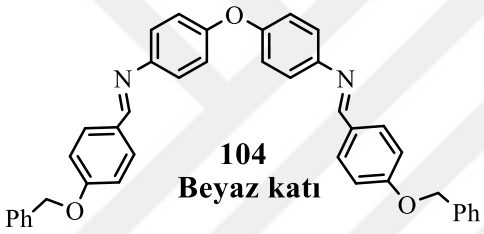
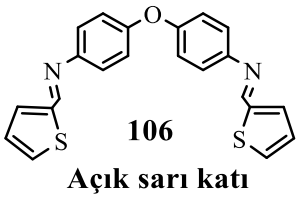
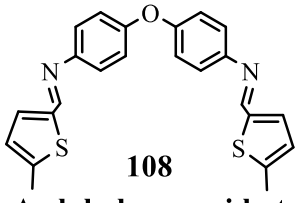
BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma yeni bis-Schiff bazları sentezi ve onların üzerinden yeni bis-1,3-oksazepin türevlerinin sentezlerini içermektedir. Deneylerin ilk kısmında, bis-Schiff bazlarının sentezi, eter, etil ve sülfo köprülü aromatik bis diaminlerle (4,4'-diaminodifenileter **95**, 4,4'-diaminobibenzil **109** ve 4,4'-diaminodifenilsülfon **117**), aromatik aldehitlerin (benzaldehit **51**, salisil aldehit **97**, 4-(dietilamino)salisilaldehit **99**, 5-bromovanilin **101**, 4-benziloksibenzaldehit **103**, 2-tiyofenkarbaldehit **105** ve 5-metiltiyofenkarbaldehit **107**) kondenzasyon reaksiyonuyla asit katalizörlü ve asit katalizörsüz reaksiyon şartlarında iyi verimlerle gerçekleştirilmiştir (Çizelge 6). Sentezlenen 21 adet bis-Schiff bazının molekül yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik analizleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen Bis-Schiff bazları benzerlerinin bir kısmı literatürde bulunmaktadır.

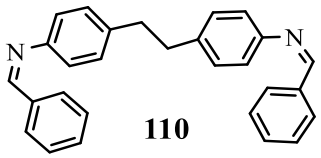
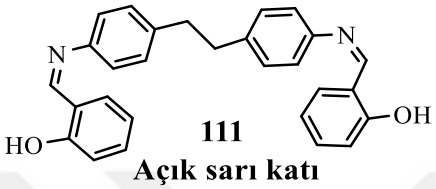
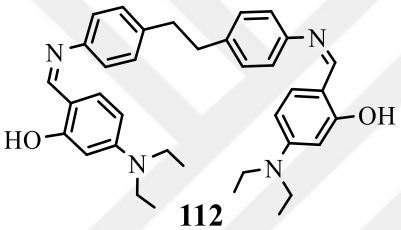
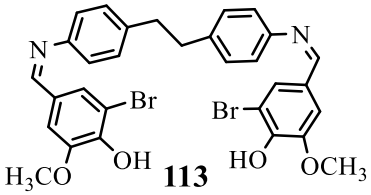
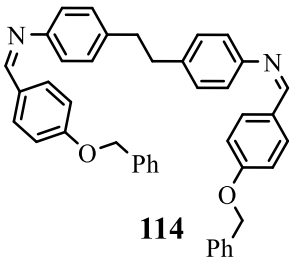
Çizelge 6. Sentezlenen Bis-Schiff bazları

Sıra No.	Bis-Schiff bazları	Reaksiyon şartları	Verim (%)	E.N. (°C)
1	 **96** **Beyaz katı**	Riflaks, 4 Å moleküler elek	93	186-188
		Riflaks, $MgSO_4$	89	
		o.s., $MgSO_4$	96	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	73	
2	 **98** **Parlak açık sarı katı**	Riflaks, 4 Å moleküler elek	96	216-218
		Riflaks, $MgSO_4$	88	
		o.s., $MgSO_4$	98	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	94	

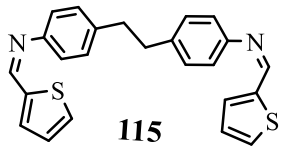
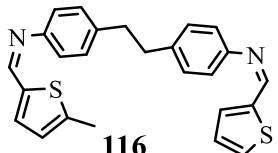
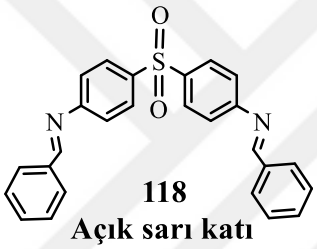
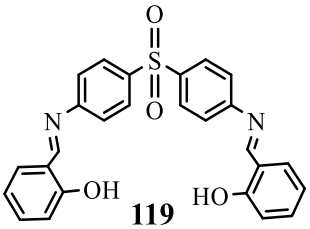
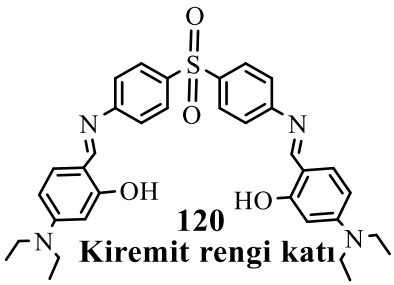
Çizelge 6’nın devamı

3	 **100** **Sarı katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	63	144-146
		Riflaks, $MgSO_4$	44	
		o.s., $MgSO_4$	77	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	86	
4	 **102** **Açık kahverengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	93	146-148
		Riflaks, $MgSO_4$	87	
		o.s., $MgSO_4$	65	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	89	
5	 **104** **Beyaz katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	80	256-259
		Riflaks, $MgSO_4$	94	
		o.s., $MgSO_4$	92	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	86	
6	 **106** **Açık sarı katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	67	164-166
		Riflaks, $MgSO_4$	95	
		o.s., $MgSO_4$	83	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	87	
7	 **108** **Açık kahverengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	84	133-136
		Riflaks, $MgSO_4$	84	
		o.s., $MgSO_4$	81	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	72	

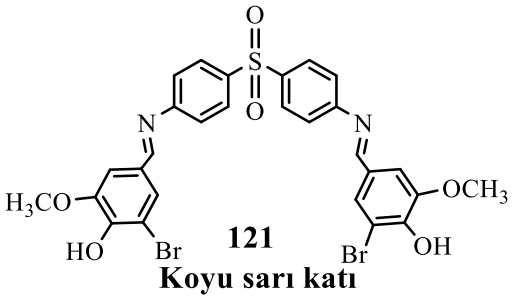
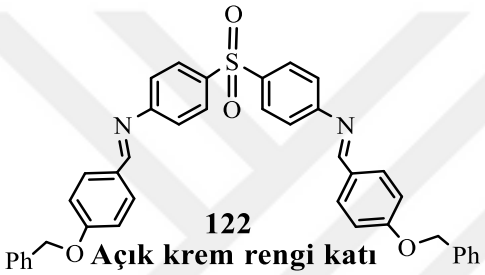
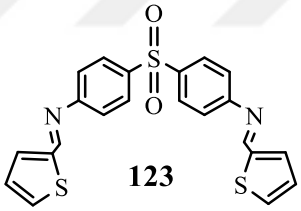
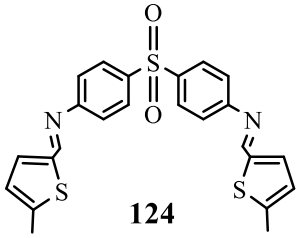
Çizelge 6'nın devamı

8	 **110** **Açık kahverengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	95	174-176
		Riflaks, $MgSO_4$	87	
		o.s., $MgSO_4$	81	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	77	
9	 **111** **Açık sarı katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	97	231-233
		Riflaks, $MgSO_4$	92	
		o.s., $MgSO_4$	74	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	80	
10	 **112** **Açık kahverengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	80	271-273
		Riflaks, $MgSO_4$	88	
		o.s., $MgSO_4$	64	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	94	
11	 **113** **Açık kahverengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	90	219-222
		Riflaks, $MgSO_4$	52	
		o.s., $MgSO_4$	50	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	60	
12	 **114** **Parlak açık krem rengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	80	235-238
		Riflaks, $MgSO_4$	83	
		o.s., $MgSO_4$	92	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	66	

Çizelge 6'nın devamı

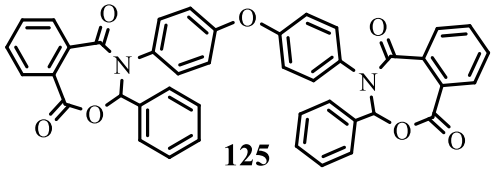
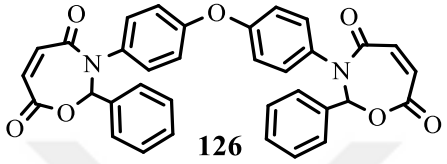
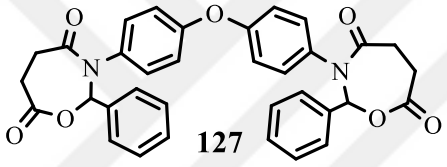
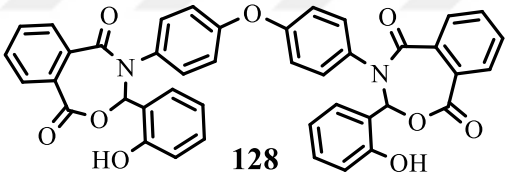
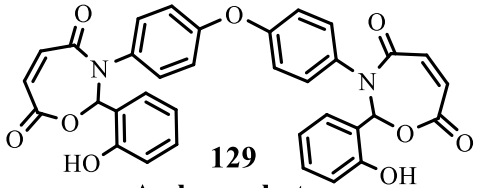
13	 **115** **Açık kahverengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	37	177-179
		Riflaks, $MgSO_4$	83	
		o.s., $MgSO_4$	83	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	94	
14	 **116** **Krem rengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	37	175-177
		Riflaks, $MgSO_4$	81	
		o.s., $MgSO_4$	94	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	85	
15	 **118** **Açık sarı katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	61	222-224
		Riflaks, 4 Å moleküler elek, H_2SO_4 (kat.)	29	
		Riflaks, $MgSO_4$	60	
		o.s., $MgSO_4$	73	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	38	
16	 **119** **Koyu sarı katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	74	272-274
		Riflaks, 4 Å moleküler elek, H_2SO_4 (kat.)	98	
		Riflaks, $MgSO_4$	97	
		o.s., $MgSO_4$	77	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	96	
17	 **120** **Kiremit rengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	45	216-218
		Riflaks, 4 Å moleküler elek, H_2SO_4 (kat.)	89	
		Riflaks, $MgSO_4$	58	
		o.s., $MgSO_4$	77	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	92	

Çizelge 6'nın devamı

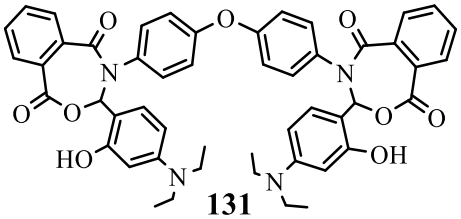
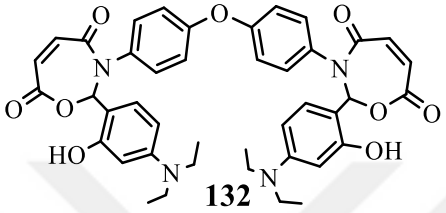
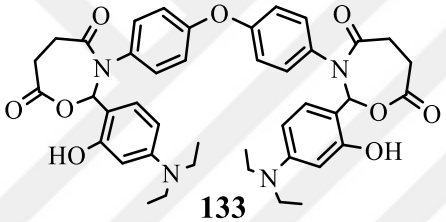
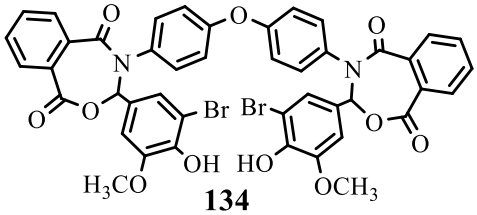
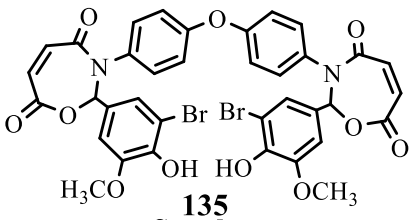
18	 **121** **Koyu sarı katı**	Riflaks,4 Å moleküler elek	44	167-169
		Riflaks, 4 Å moleküler elek, H_2SO_4 (kat.)	69	
		Riflaks, $MgSO_4$	87	
		o.s., $MgSO_4$	84	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	57	
19	 **122** **Açık krem rengi katı**	Riflaks ,4 Å moleküler elek	65	258-261
		Riflaks, 4 Å moleküler elek, H_2SO_4 (kat.)	68	
		Riflaks, $MgSO_4$	72	
		o.s., $MgSO_4$	33	
		o.s., $MgSO_4$ H_2SO_4 (kat.)	57	
20	 **123** **Parlak açık sarı kat**	Riflaks, $MgSO_4$	64	224-226
		o.s., $MgSO_4$	41	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	58	
21	 **124** **Açık kahverengi katı**	Riflaks, $MgSO_4$	68	257-259
		o.s., $MgSO_4$	66	
		o.s., $MgSO_4$, H_2SO_4 (kat.)	48	

Deneylerin ikinci kısmında ise sentezlenen bis-Schiff bazlarının, halkalı anhidritlerle (ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve süksinik anhidrit) [2+5] halkalaşma reaksiyonları sonucunda 44 adet yeni bis-1,3-oksazepin türevlerinin (**125-169**) sentezleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 7).

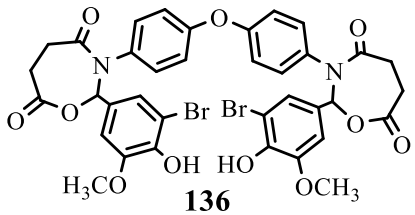
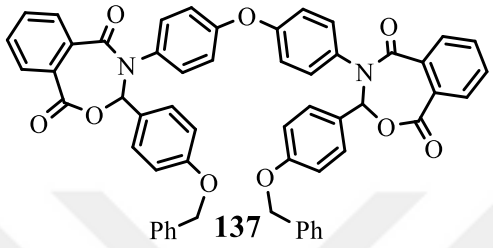
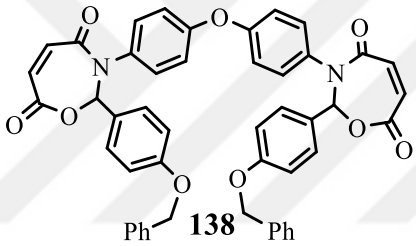
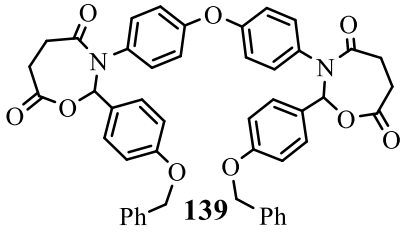
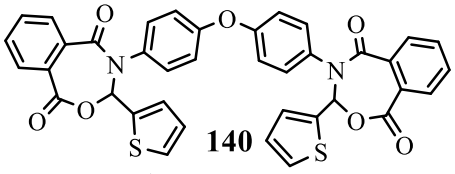
Çizelge 7. Sentezelenen bis-1,3-oksazepin türevleri

Sıra No.	Bis-1,3-oksazepin türevleri	Çözücü	Verim (%), süre	E.N. (°C)
1	 **125** **Açık sarı katı**	Benzen	59, 15 sa.	163-166
			53, 21 sa.	
		Toluen	51, 15 sa.	
2	 **126** **Parlak sarı katı**	Benzen	73, 11 sa.	204-206
			75, 23 sa.	
		Toluen	52, 12,5 sa.	
		THF	70, 6 sa.	
3	 **127** **Beyaz katı**	Benzen	72, 15 sa.	263-265
			70, 23 sa.	
		THF	68, 14 sa.	
4	 **128** **Parlak sarı katı**	Benzen	54, 14 sa.	186-188
5	 **129** **Açık sarı katı**	Benzen	58, 15 sa.	203-205

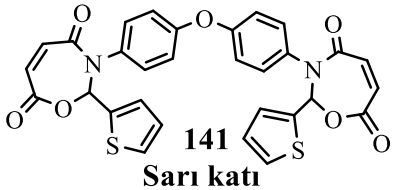
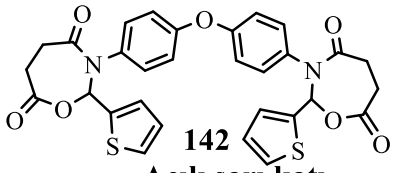
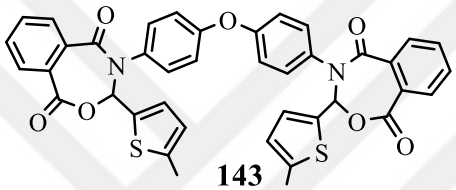
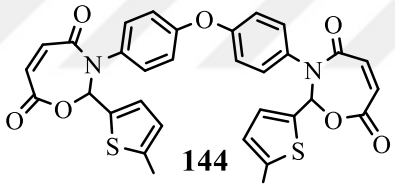
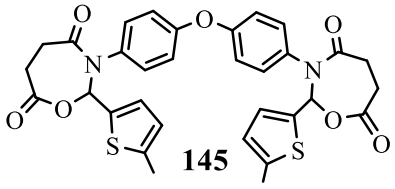
Çizelge 7’nin devamı

6	 **131** **Açık sarı katı**	Benzen	12, 22 sa.	148-150
7	 **132** **Koyu sarı katı**	Benzen	62, 19 sa. 58, 22 sa.	112-115
8	 **133** **Koyu sarı katı**	Benzen	70	118-120
9	 **134** **Koyu sarı katı**	Benzen	59	138-140
10	 **135** **Sarı katı**	Benzen	70	172-174

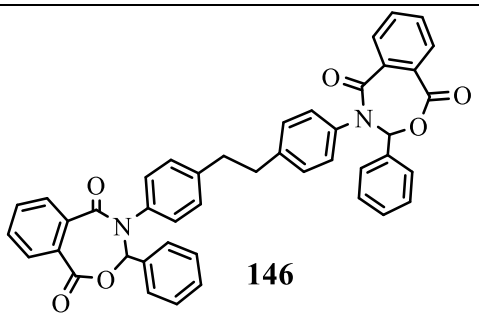
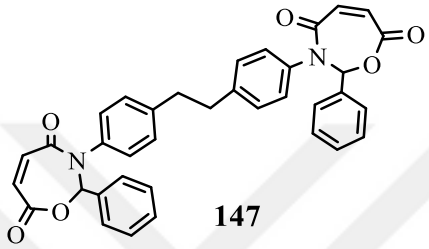
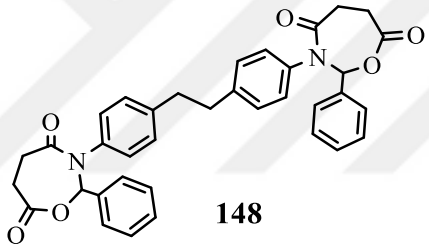
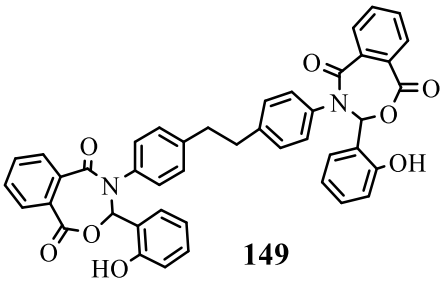
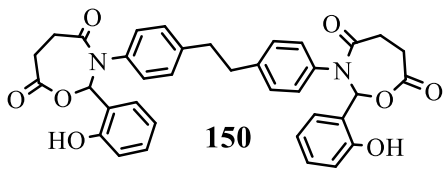
Çizelge 7’nin devamı

11	 **136** **Koyu sarı katı**	Benzen	68	212-214
12	 **137** **Beyaz katı**	Benzen	59	248-250
13	 **138** **Beyaz katı**	Benzen	69	192-194
14	 **139** **Beyaz katı**	Benzen	69	253-255
15	 **140** **Açık sarı katı**	Benzen	64	160-163

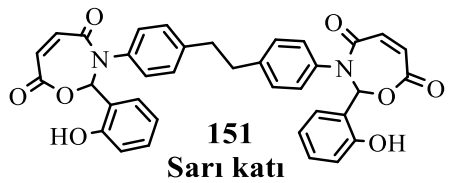
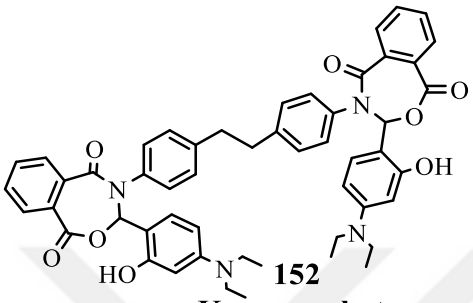
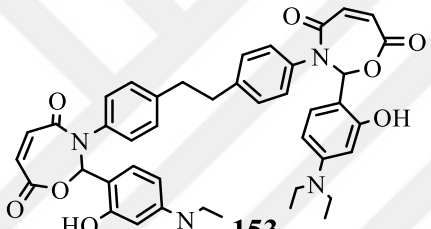
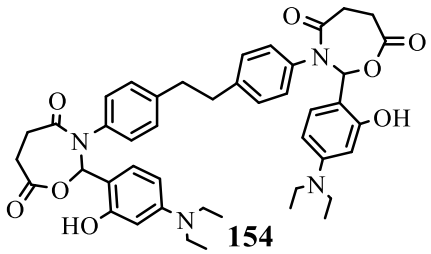
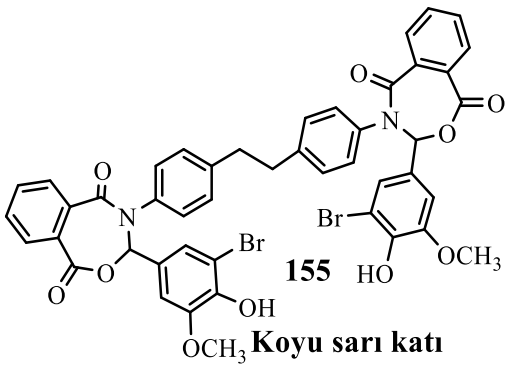
Çizelge 7’nin devamı

16	 **141** **Sarı katı**	Benzen	72	167-169
17	 **142** **Açık sarı katı**	Benzen	86	192-194
18	 **143** **Açık sarı katı**	Benzen	57	148-150 bozunma
19	 **144** **Sarı katı**	Benzen	51	197-200 bozunma
20	 **145** **Sarı katı**	Benzen	26	200-204 bozunma

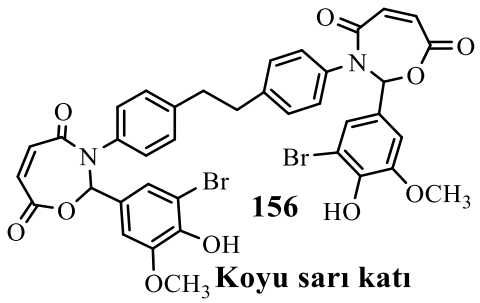
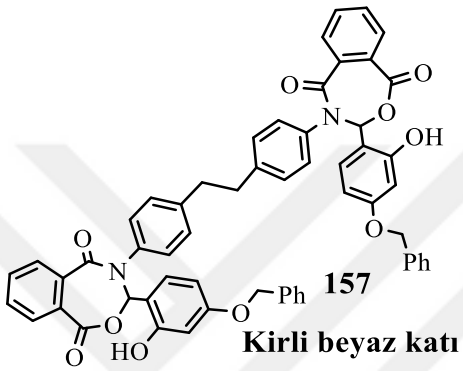
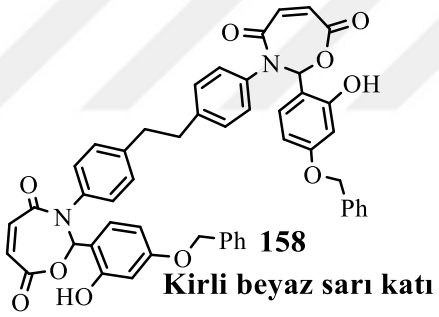
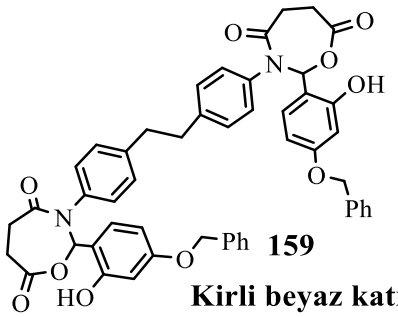
Çizelge 7’nin devamı

21	 **146** **Açık kahverenge katı**	Benzen	75, 22 sa.	280-282 bozunma
		THF	71, 21 sa.	
22	 **147** **Açık krem rengi katı**	Benzen	58, 22 sa.	228-230 buzonma
		THF	50, 6 sa.	
23	 **148** **Açık kahverengi katı**	Benzen	40, 22 sa.	282-284 bozunma
		THF	62, 23 sa.	
24	 **149** **Koyu sarı katı**	Benzen	84	193-195 bozunma
25	 **150** **Koyu sarı katı**	Benzen	63	228-230 bozunma

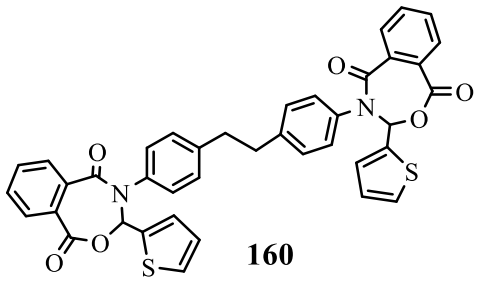
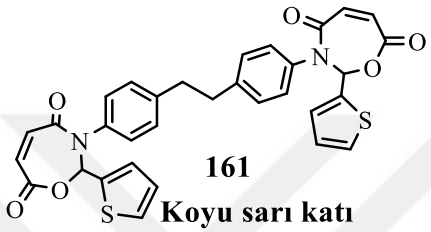
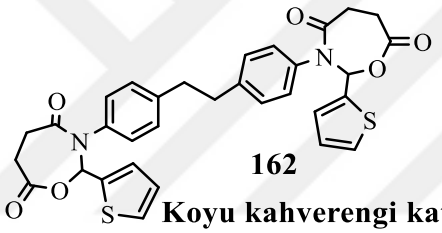
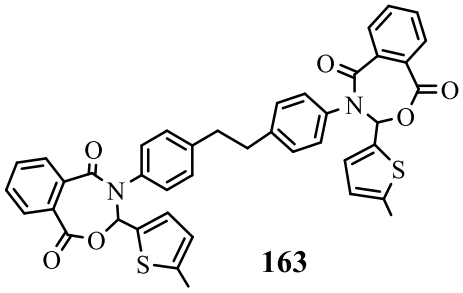
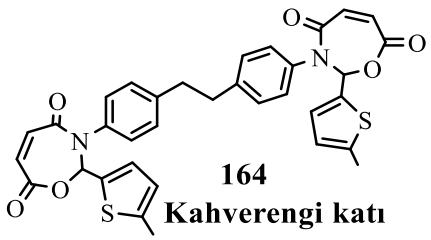
Çizelge 7’nin devamı

26	 **151** **Sarı katı**	Benzen	66	250-252 bozunma
27	 **152** **Koyu sarı katı**	Benzen	73	228-230 bozunma
28	 **153** **Koyu sarı katı**	Benzen	85	197-200 bozunma
29	 **154** **Koyu sarı katı**	Benzen	80	220-223 bozunma
30	 **155** **Koyu sarı katı**	Benzen	52	189-192 bozunma

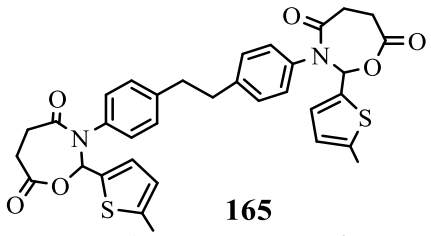
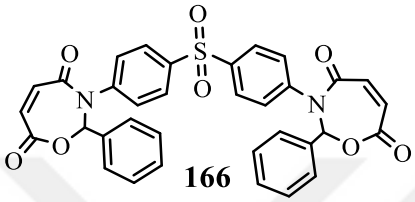
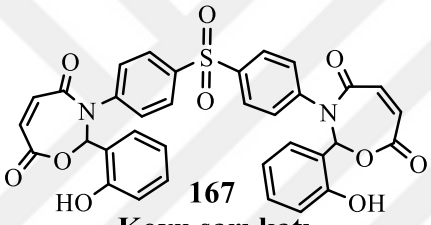
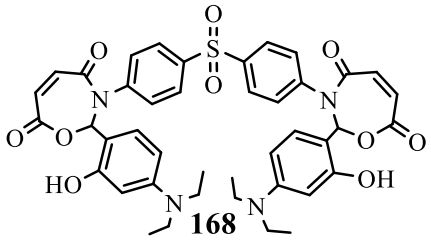
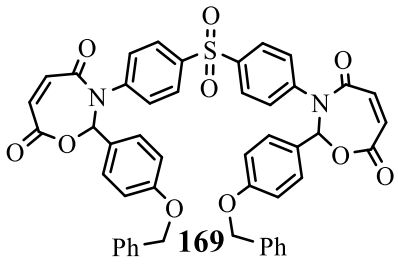
Çizelge 7’nin devamı

31	 **156** **Koyu sarı katı**	Benzen	78	225-228
32	 **157** **Kirli beyaz katı**	Benzen	56	216-218
33	 **158** **Kirli beyaz sarı katı**	Benzen	52	242-244
34	 **159** **Kirli beyaz katı**	Benzen	64	235-237

Çizelge 7’nin devamı

35	 **160** **Koyu kahverengi katı**	Benzen	34	290-293 bozunma
36	 **161** **Koyu sarı katı**	Benzen	46	220-224 bozunma
37	 **162** **Koyu kahverengi katı**	Benzen	60	174-176 bozunma
38	 **163** **Açık kahverengi katı**	Benzen	46	210-212 bozunma
39	 **164** **Kahverengi katı**	Benzen	42	200-202 bozunma

Çizelge 7’nin devamı

40	 **165** **Açık kahverengi katı**	Benzen	22	190-192 bozunma
41	 **166** **Açık krem rengi katı**	Benzen	73	194-196
42	 **167** **Koyu sarı katı**	Benzen	64	243-245
43	 **168** **Kiremit rengi katı**	Benzen	89	163-165
44	 **169** **Açık sarı katı**	Benzen	68	201-203

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları tayini yapılmış ve R_f değerleri belirlenmiştir. Molekül yapıları spektroskopik analiz yöntemleriyle (FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR) ile aydınlatılmıştır. Spektrumlar üzerinde yapılan detaylı inceleme ve çalışma sonucunda, spektrumların bileşiklerin molekül yapılarını desteklediği görülmüştür.

Bis-Schiff bazlarının reaksiyonları yeşil kimya ilkelerine uygun koşullarında gerçekleştirilmiş ve reaksiyonu gerçekleşmeyen veya verimi düşük olan reaksiyonlar, reaksiyon şartları değiştirerek katalizörlü ve katalizörsüz olarak elde edilmiştir. Asit katalizörlü reaksiyonlar daha kısa sürede gerçekleşmiştir.

Bis-1,3-oksazepin türevlerinin sentezi, genel olarak benzende gerçekleştirilmiştir. Toluen ve THF benzene oranla daha yeşil çözücüler oldukları için bu çözücülerde halkalaşma reaksiyonlarının bazılarında denenmiştir. Reaksiyonların, THF'de hiç gerçekleşmediği veya düşük verimlerle gerçekleştiği gözlenmiştir. Toluen ve benzen çözücülerinden elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, aynı süredeki reaksiyonlarda benzen kullanıldığında daha yüksek verimler oksazepinler elde edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada bis-1,3-oksazepin türevlerinin sentezi için benzen daha uygun çözücü olarak belirlenmiştir.

Bis-Schiff bazlarının NMR spektroskopisi analizinde **96**, **100**, **106**, **108**, **110**, **112**, **115**, ve **116**'nın molekülleri E/Z izomer karışımı halında gözlenmiştir. Molekülerin E ve Z izomerlerini ayrılması veya oranlarının belirlenmesi için deneysel çalışmalar yapılabilir.

Bis-Schiff bazlarının farklı metallerle kompleks yapıları elde edilebilir ve elde edilen komplekslerin özellikleri ve kullanılabilir olma durumları incelenebilir.

Bis-Schiff bazları ve bis-1,3-oksazepin türevleri biyolojik aktiviteye sahip olduğu ve farklı ilaçlarda kullanıldığı, literatürlerde mevcuttur. Sülfo köprülü bis-Schiff bazları ve sülfo körülü bis-1,3-oksazepin türevleri *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* karşı biyolojik aktivitelerini çalışmada gösterilmişlerdir (Hussein ve Jumaa, 2023). Sentezlenen bis-Schiff bazları ve bis-1,3-oksazepin türevleri biyolojik aktivitelerini incelemek için ayrı bir çalışma yapılabilir.

KAYNAKÇA

Abbasa, S. K., Hanoona, H. D., Abbasb, Z. F., Hussein, K. A., Radhi, S. M. (2020). "Synthesis, spectral characteristics, and biological activity of 1,3-oxazepines and 1,3oxazepanes derived from 6-nitrobenzothiazol-2-amine". *Russian Journal of Organic Chemistry*, 56(2), 327-331. https://doi.org/10.1134/S1070428020020244.

Abbas, A. K. ve Jber, N. R. (2020). "Synthesis and estimation of biological activity of new oxazepine derivatives". *International Journal of Pharmaceutical Research*, 12(2), 3750-3758. https://doi.org/10.31838/ijpr/2020.SP2.457.

Abbas, S. K., ve Abood, Z. H. (2014). Synthesis and studies of biological activity of -1,3-oxazepine-4,7-dione derivitives. Yüksek Lisans Tezi. Kerbala University. College of Science Department of Chemistry, Iraq.

Ahmed, A., Mahdi, S., Hussein, A., Hamed, A., Yousif, E. (2015). "Antibacterial study of some oxazepine derivatives". *Journal of Al-Nahrain University*, 18(4), 22-26.

Ashraf, M. A., Mahmood, k. Wajid, A. (2011). "Synthesis, characterization and biological activity of Schiff bases". *International Conference on Chemistry and Chemical Processes*, 2011, Singapore.

Ali, M. A. J., Salman, H. H., Hussain, Z. R. A. (2014). "Synthesis, characterization and antibacterial activity of some new oxazepine compounds". *Journal of Thi-Qar Science*. 5(1), 32-37.

Aytaç, S. (2021). "Schiff bazı bileşiklerinin çevreci bir yöntemle yeniden sentezi". *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(4), 2979-2991. https://doi.org/10.21597/jist.976184.

Badru, R. ve Singh, B. (2015). "Triethylamine-catalyzed synthesis of oxazepine from maleamic acids". *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 52(3), 635-640. https://doi.org/10.1002/jhet.2114.

Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N., Simionescu, C. I. (2001). "Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly (Schiff bases)". *European Polymer Journal*, 37(11), 2213-2216. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00119-7.

Chakrabarti, A., Bagnall, A. M., Chue, P., Fenton, M., Palanisamy, V., Wong, W., Xia, J. (2007). "Loxapine for schizophrenia". *Cochrane Database of Systematic Reviews*, 4(4), 1-3. https://doi.org/10.1002/14651858.CD001943.

Chirkova, Z. V., Kabanova, M. V., Filimonov, S. I., Abramo, I. G. (2015). "Synthesis of new seven-membered benzo-fused heterocyclic ortho-dicarbonitriles". *Russian Journal of Organic Chemistry*. 51(5), 686-690. https://doi.org/10.1134/S1070428015050188.

Cozzi, P. G. (2004). "Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis practical aspects". *Chemical Society Reviews*, 33(7), 410-421. https://doi.org/10.1039/B307853C.

Dikmen, E. (2014). Synthesis of 2-iodomethylene-2,3-dihydro-1,4-oxazepine derivatives. Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Demir, S. (2013). İmidazol-4-karboksaldehit türevi Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve kuantum kimyasal metotlarla modellenmesi. Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Djouhra, A., Ali, O., Ramiro, R. R., Emilia, M. (2017). "A selective naked-eye chemosensor derived from 2-methoxybenzylamine and 2,3-dihydroxybenzaldehyde-synthesis, spectral characterization and electrochemistry of its bis-bidentates Schiff bases metal complexes". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 84, 299-307. http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.022.

Dols, P. M. A., Folmer, B. J. B., Hamersma, H., Kuil, C. W., Lucas, H., Ollero, L., Rewinkel, J. B. M., Hermkens, P. H. H. (2008). "SAR study of 2,3,4,14b-tetrahydro-1H-dibenzo [b, f] pyrido [1,2-d] [1,4] oxazepines as progesterone receptor agonists". *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 18(4), 1461-1467. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2007.12.065

Dudek, G. O., ve Dudek, E. P. (1966). "Spectroscopic studies of Keto-Enol equilibria. N^{15}-substituted Anilids". *Journal of American Chemical Society*, 88(11), 2407–2412. https://doi.org/10.1021/ja00963a008.

Dudek, G. O., ve Dudek, E. P. (1964). "Spectroscopic studies of Keto-Enol equilibria. VII. Nitrogen-15 substituted Schiff bases". *Journal of American Chemical Society*, 86(20), 4283–4287. https://doi.org/10.1021/ja01074a011.

Fatoni, A., Hariani, P.L., Hermansyah, Lesbani, A. (2018). "Synthesis and characterization of Schiff base 4,4-diaminodiphenyl eter-vanillin possessed of free primary amine". *Journal of Physics*: conference series 1095, 1-6. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1095/1/012002.

Francois-Endelmond, C., Carlin, T., Thuery, P., Loreau, O., Taran, F. (2010). "A phosphine-mediated construction of 1,4-oxazepines and 1,3-oxazines". *Organic Letters*, 12(1), 40-42. Org. https://doi.org/10.1021/ol9024309.

Freedman, H. H. (1961). "Intramolecular H-bonds. I. a spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen". *Journal of American Chemical Society*, 83(13), 2900-2905. https://doi.org/10.1021/ja01474a026.

Gavranic, M., Kaitner, B., Mestrovic, E. (1996) "Intramolecular N-H ... O hydrogen bonding, quinoid effect, and partial π-electron delocalization in N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-l-naphthaldehyde: the crystal structures of planar N-(α -naphthyl)- and N-(β- naphthyl)-2-oxy- 1-naphthaldimine". *Journal of Chemical Crystallography*, 26(1), 1–4. https://doi.org/10.1007/BF02018688.

Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V. I. (1993). "Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates". *Coordination Chemistry Reviews*, 126(2), l-69. https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)85032-Y.

Hallinan, E. A., Hagen, T. J., Tsymbalov, S., Stapelfeld, T., Savage, M. A. (2001). "2,4-Disubstituted oxazoles and thiazoles as latent pharmacophores for diacylhydrazine of sc-51089, a potent PGE_2 antagonist". *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 9(1), 1-6. https://doi.org/10.1016/s0968-0896(00)00229-7.

Hamak, K. F., Eissa. H. (2013). "Synthesis, characterization, biological evaluation and anti-corrosion activity of some heterocyclic compounds oxazepine derivatives from Schiff bases". *Organic Chemistry Current Research*, 2(3), 2-7. http://dx.doi.org/10.4172/2161-0401.1000121.

Hassib, H. B., Abdel-Kader, N. S., Issa, Y. M. (2012). "Kinetic study of the hydrolysis of Schiff bases derived from 2-aminothiophenol". *Journal of Solution Chemistry*, 41, 2036–2046. https://doi.org/10.1007/s10953-012-9920-6.

Huang, B., Tian, H., Lin, S., Xie, M., Yu, X., Xu, Q. (2013). "Cu(I)/TEMPO-catalyzed aerobic oxidative synthesis of imines directly from primary and secondary amines under ambient and neat conditions". *Tetrahedron Letters*, 54(22), 2861–2864. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.03.098.

Jarallah, A. L., Kareem, A. F. (2023). "Synthesis, examination of various seven rings, and effects on corrosion and fungus". *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*, 6(3), 532-539. https://doi.org/10.26655/j.mchemsci.2023.3.10.

Jasim, S. S. (2018). "Synthesis and characterization of some bis-1,3 oxazepine - 4,7- dione and 1, 3 – diazepine -4,7- dione derivatives". *Kirkuk University Journal-Scientific Studies*, 13(2), 149-165.

Karaca, M. Ö. (2018). "Yeni Schiff bazı bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması". *Politeknik Dergisi*, 21(1), 245-249. https://doi.org/10.2339/politeknik.382621.

Kshash, A. H. (2020). "Synthesis and characterization of tetrachloro-1,3-oxazepine derivatives and evaluation of their biological activities". *Acta Chimica Slovenica*, 62(1), 113-118. http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2019.5264.

Küçükdumlu, A. (2010). Bazı oksim ve Schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Li, H., Al-Dakhil, A., Lupp, D., Gholap, S. S., Lai, Z., Lan-Chang Liang, L. C., Huang, K. W. (2018). "Cobalt-catalyzed selective hydrogenation of nitriles to secondary imines". *Organic Letters*, 20(20), 6430-6435. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b02744.

Mahrath, A. J., Saadon, A., Aowda, S. A., Kamil, S. N. (2013). "Synthesis and spectroscopic studies of some new oxazepine derivatives throughout [2+5] cycloaddition reactions (III)". *Research on Chemical Intermediates*, C. 39, 3739–3752. https://doi.org/10.1007/s11164-012-0877-2.

Majeed, N. S., Rahim, Z. H. (2023). "Synthesis and characterization of some heterocyclic compounds (azetidine, oxazepine) derived from Schiff bases and evaluation of their

biological activity". *European Chemical Bulletin*, 12 (3), 3764 – 3776. https://doi.org/10.31838/ecb/2023.12.s3.441.

Mesbah, M., Douadi, T., Sahli, F., Issaadi, S., Boukazoula, S., Chafaa, S. (2018). "Synthesis, characterization, spectroscopic studies and antimicrobial activity of three new Schiff bases derived from Heterocyclic moiety". *Journal of Molecular Structure*, 1151, 41-48. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.098.

Metzler, C. M., Viswanath, R., Metzler, D. E. (1991). "Equilibria and absorption spectra of tryptophanase". *The Journal of Biological Chemistry*, 266(15), 9374-9381. https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)92829-2.

Moody, J. D., Zhang, D. Heinze, T. M., Cerniglia, C. E. (2000). "Transformation of amoxapine by Cunninghamella elegans". *Applied and Environmental Microbiology*, 66(8), 3646–3649. https://doi.org/10.1128/AEM.66.8.3646-3649.2000.

Muslim, R. F. ve Saleh, S. E. (2018). "Synthesis, characterization and evaluation of biological activity of novel heterocyclic derivatives from azomethine compounds". *Oriental Journal of Chemistry*, 35(4), 1360-1367. http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350416.

Nagarajan. K. (1997). "Quin[8,1-bc] [1, 4] benzoxazepine HIV-1 reverse transcriptase inhibitors". *Journal of Indian Chemistry Society*,74(11), 831-833. https://doi.org/10.1002/chin.199905144

Nagarajan, K. (2006). "Creative research in the chemical industry – Four decades in retrospect". *Journal of Chemical Sciences*, 118(4), 291-303. http://dx.doi.org/10.1007/BF02708523.

Nakamura, I., Kudo, Y., Terada, M. (2013). "Oxazepine synthesis by copper-catalyzed intermolecular cascade reactions between o-propargylic oximes and dipolarophiles". *Angewandte Chemia International Edition*, 52(29), 7536-7539. http://dx.doi.org/10.1002/anie.201302751.

Ninomiya, I., Naito, T., Miyata, O. (1996). "1,4-Oxazepines and 1,4-thiazepine". *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 9, 217-231.

Obaid, E. K. (2017). "Synthesis and characterization of new seven membered ring oxazepine derivatives by cyclization of imine with succinic anhydride". *Journal of Babylon University/Pure and Applied Sciences*, 25(2), 718-727.

Pawar, S. D., Gawali, K., Kulhari, H., Murty, U. S., Kumar, P. (2023). "Amoxapine-loaded solid lipid nanoparticles with superior preclinical pharmacokinetics for better brain delivery: LC-MS/MS and GC-MS". *Analysis ACS Chemical Neuroscience*. 14(8), 1388-1398. https://doi.org/10.1021/acschemneuro.2c00673.

Priya, S. K. (2017). Design, synthesis and screening of pyrazole linked thiazolidinones, oxazepines and benzoxazepines as PF-ENR and *E. coli* Fabi inhibitors. Yüksek Lisans Tezi. The Tamil Nadu Dr. M.G.R. Medical University. Sri Ramakrishna Institute of Paramedical Sciences, India.

Qin, W., Long, Sh., Sanunzio, M., Biondi, S. (2013). "Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool". *Molecules*, 18(10), 12264-12289. https://doi.org/10.3390/molecules181012264.

Samet, A.V., Kislyi, K. A., Marshalkin, V. N., Semenov, V. V. (2006). "Synthesis of dibenzo [b, f] [1,4] oxazepin-11(10H)-ones from 2-nitrobenzoic acids". *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 55(3), 549-553. https://doi.org/10.1007/s11172-006-0290-3.

Sakatat, K., Tsuji, T. Sasaki, N. Takahashi, K. (2003). "5,11-Dihydrodibenzob [b, e] [1, 4] oxazepine derivatives and pharmaceutical composition containing the same". United States Patent, 6,562,808 B1.

Shaabani, Sh., Shaabani, A., Kucerakova, M., Dusek, M. (2019). "A one-pot synthesis of oxazepine-quinazolinone bis-heterocyclic scaffolds via isocyanide-based three-component reactions". *Frontiers in Chemistry Research*, 7, 1-7. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00623.

Silva, C. M., Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., Resende, M. A., Martins, C. V. B., Fatima, A. (2001). "Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities". *Journal of Advanced Research*, 2(1), 1-8. https://doi.org/10.1016/j.jare.2010.05.004.

Smits, R. A., Lim, H. D., Stegink, B., Bakker, R. A., Esch, I. J.P., Leurs, R. (2006). "Characterization of the histamine H_4 receptor binding site. part 1. synthesis and pharmacological evaluation of dibenzodiazepine derivatives". *Journal of Medicinal Chemistry*, 49(15), 4512-4516. https://doi.org/10.1021/jm051008s.

Sriram, D., Yogeeswari, P., Myneedu, N. S. Saraswat, V. (2006). "Abacavir prodrugs: Microwave-assisted synthesis and their evaluation of anti-HIV activities". *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*,16(8), 2127-2129. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.01.050.

Sunil, D., Ranjitha, C., Rama, M., Pai, K.S.R. (2014). "Oxazepine derivative as an antitumor agent and snail1 inhibitor against human colorectal adenocarcinoma". *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3(8), 15357-15363. http://dx.doi.org/10.15680/IJIRSET.2014.0308040.

Tidwel, T.T. (2008). "Hugo (Ugo) Schiff, Schiff bases, and a century of β-lactam synthesis". *Angewandte Chemie International Edition*, 47(6), 1016–1020. https://doi.org/10.1002/anie.200702965.

Uçan, S. Y. (2019). "Schiff bazı komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi". *Nigde Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*. 8(1), 621-629. https://doi.org/10.28948/ngumuh.517210.

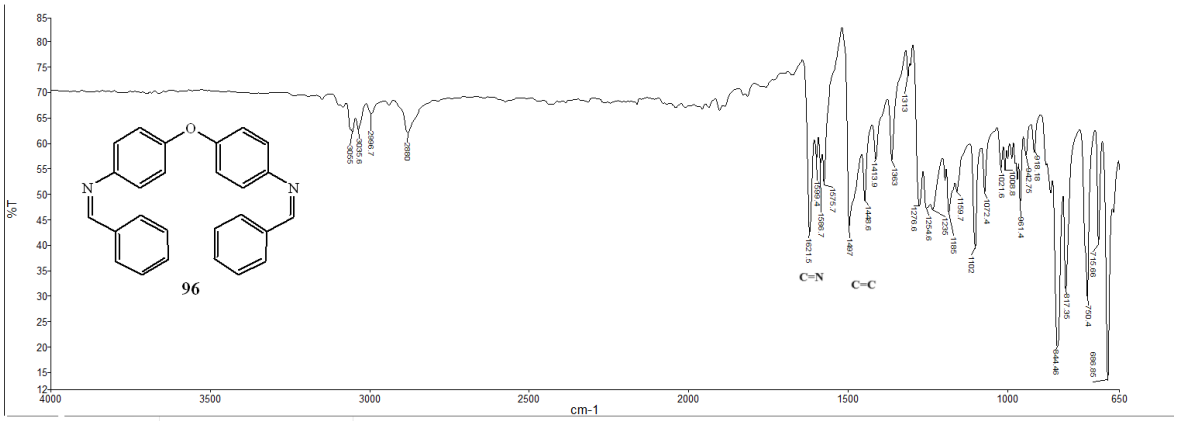
Vandavasi, J. K., Hu, W. P., Chen, H. Y., Senadi, G. C., Chen, C.Y., Wang, J. J. (2012). "A new approach to 1,4-oxazines and1,4-oxazepines via base-promoted exo mode cyclization of alkynyl alcohols: mechanism and DFT studies". *Organic Letters*, 14(12), 3134-3137. https://doi.org/10.1021/ol301219c.

Wankhade, B. B., Suradkar, V. B., Mahajan, S. S., Anjum, S., Anjum, W. (2018). "Synthesis of some novel oxazepines from Schiff bases". *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 5(6), 470-472.

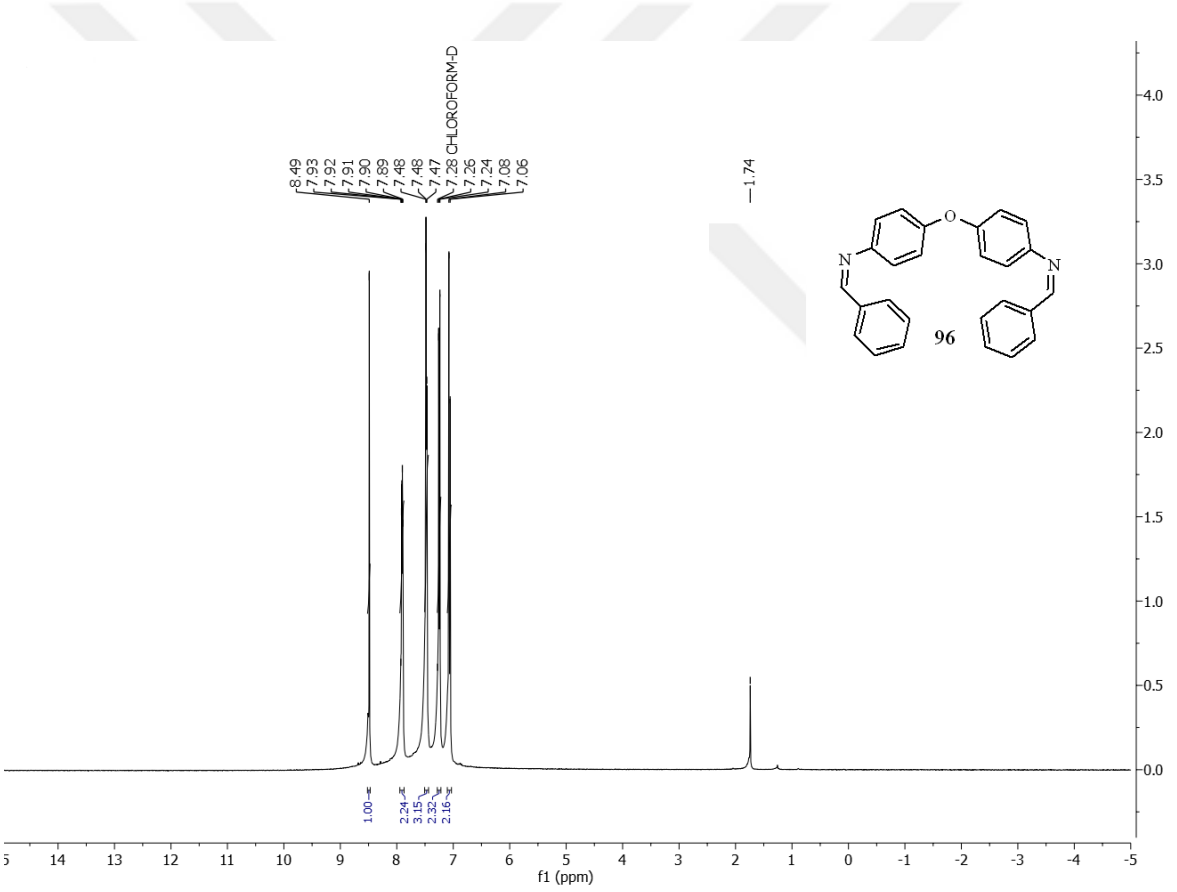
Younus, A. A. ve Jber, N. R. (2016). "Synthesis and characterization a new 1,3-oxazepine compound from new bis-4-amino-3-mercapto-1,2,4-triazole derivatives*". Organic Chemistry: An Indian Journal*, 12(2).

Zaware, N. ve Ohlmeyer, M. (2014). "Recent advances in dibenzo[b,f][1,4]oxazepine synthesis". *Heterocyclic Communications*, 20(5), 251-256. https://doi.org/10.1515/hc-2014-0149.

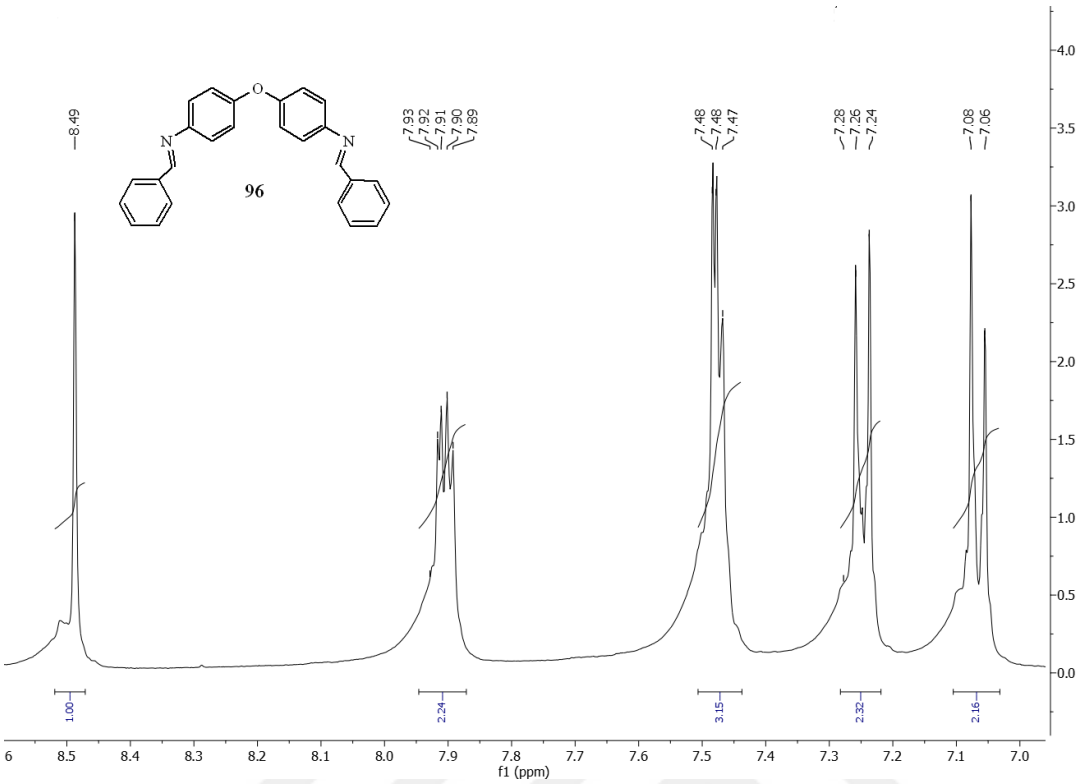
EKLER



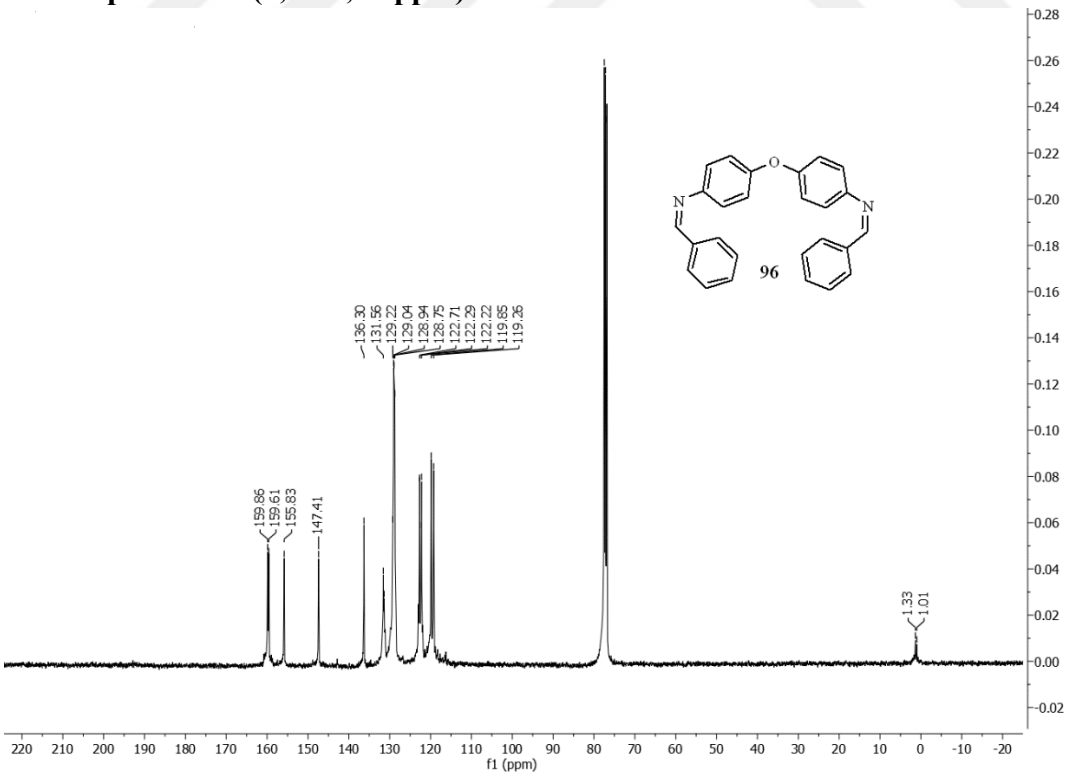
Ek-1a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın IR Spektrumu



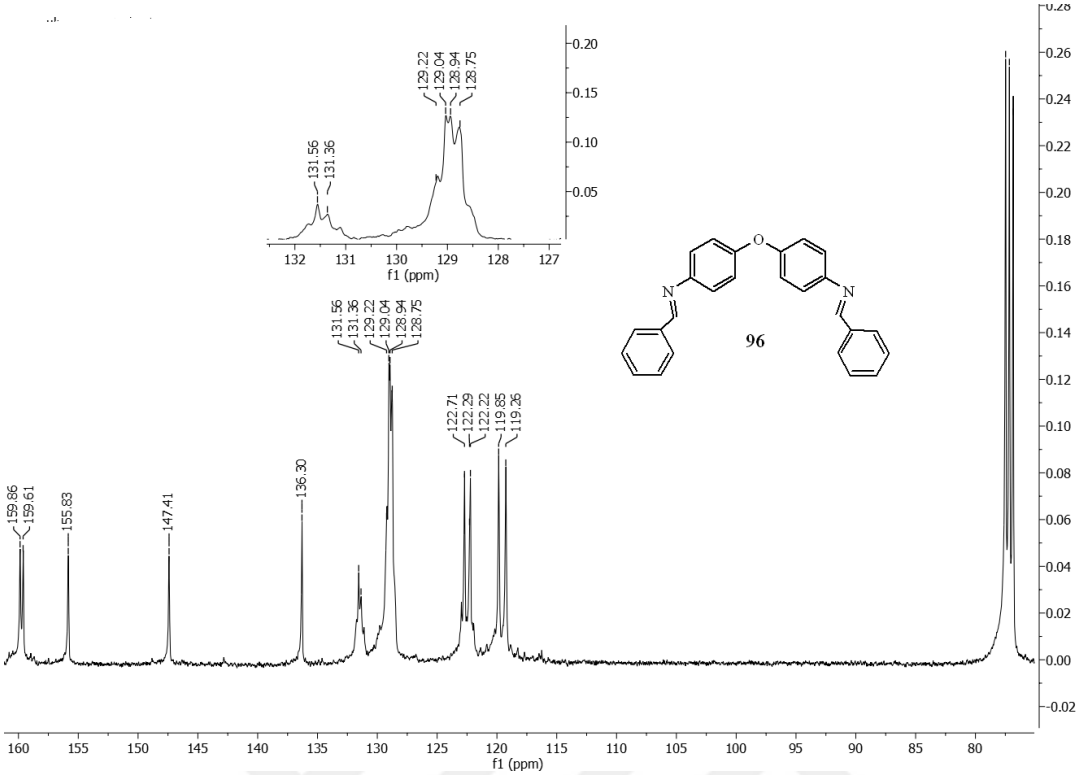
Ek-1b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın ^{1}H-NMR Spektrumu



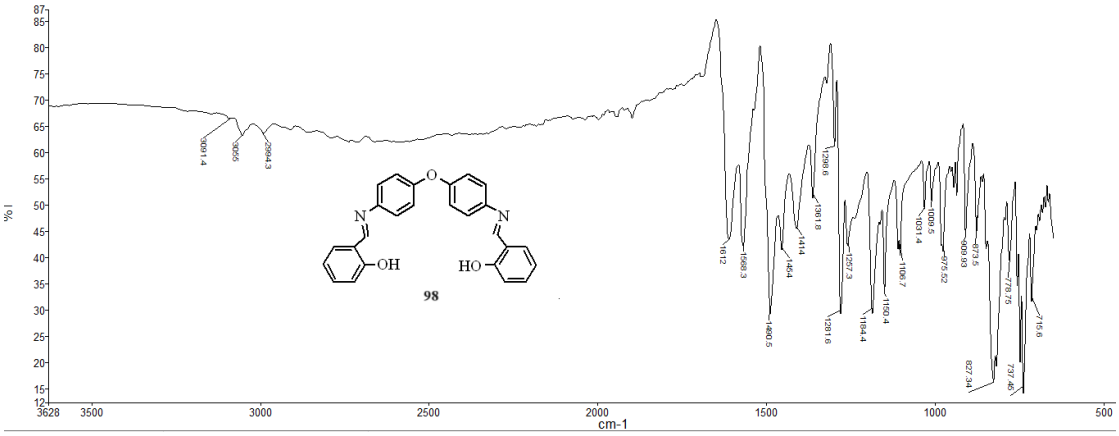
Ek-1b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,50-7,00 ppm)



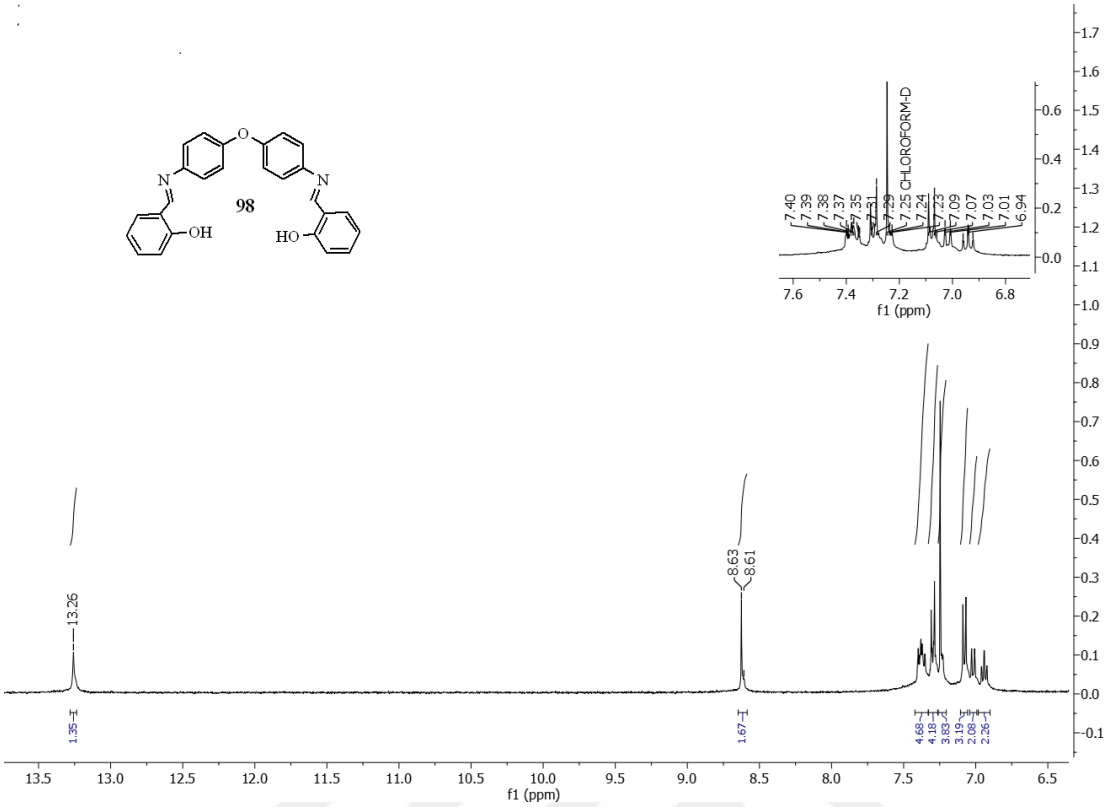
Ek-1c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın ^{13}C-NMR Spektrumu



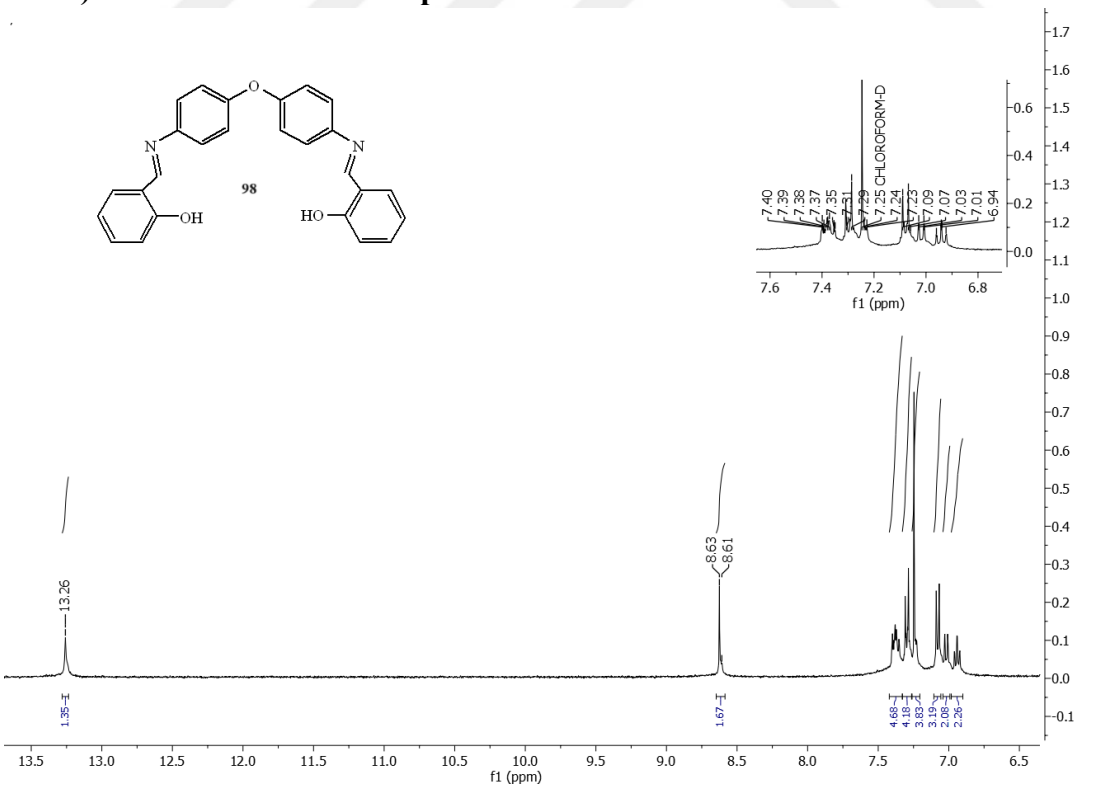
Ek-1c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)difenil eter 96'nın Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (160-70 ppm)



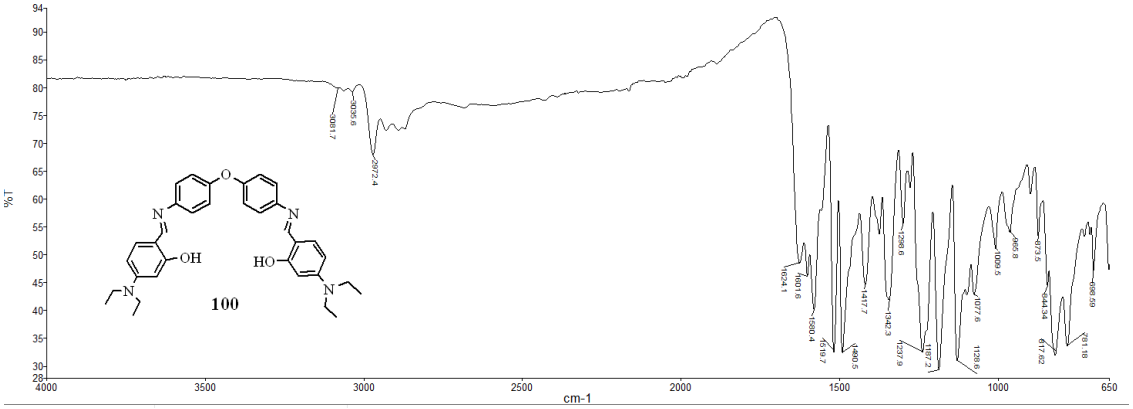
Ek-2a. 2,2'-(1E, 1E')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ililden))bis(metan-1-il-1-iliden)difenol 98'in IR Spektrumu



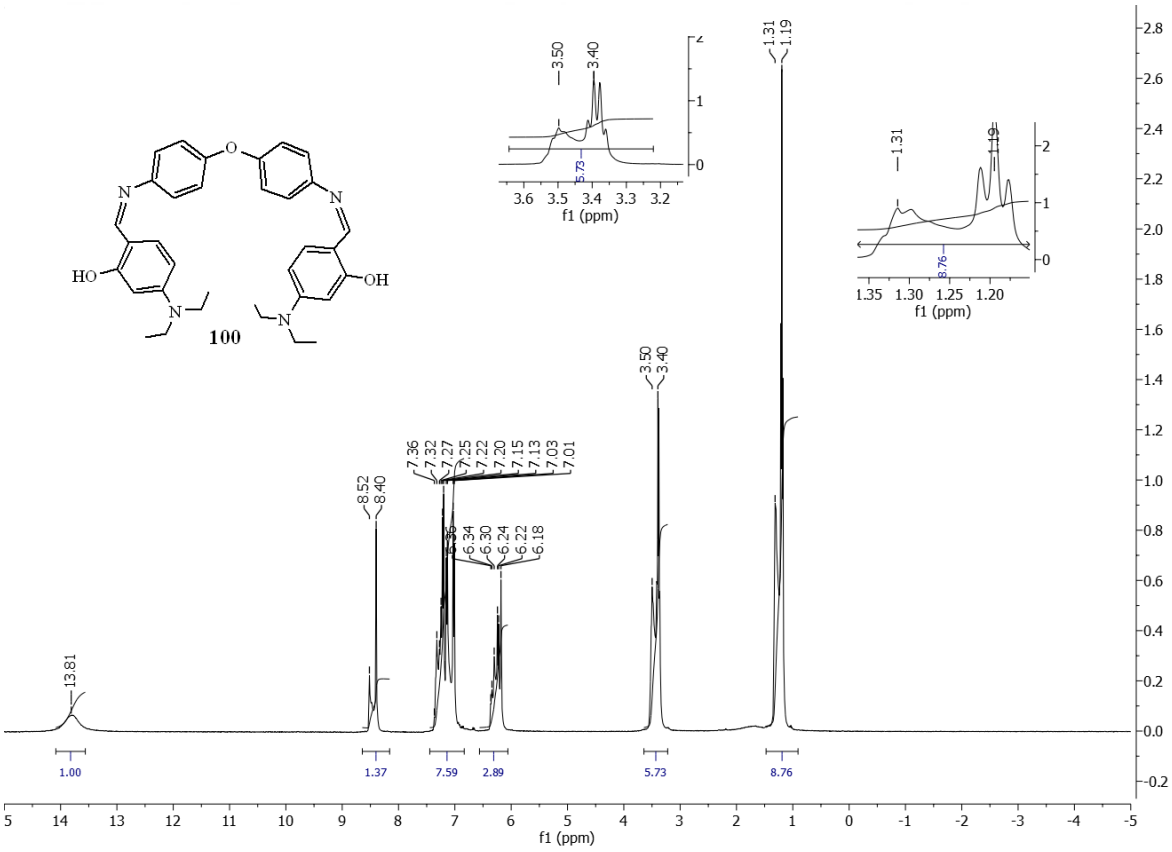
Ek-2b. 2,2'-(1E, 1E')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ililden))bis(metan-1-il -1-iliden)difenol 98'in ^{1}H-NMR Spektrumu



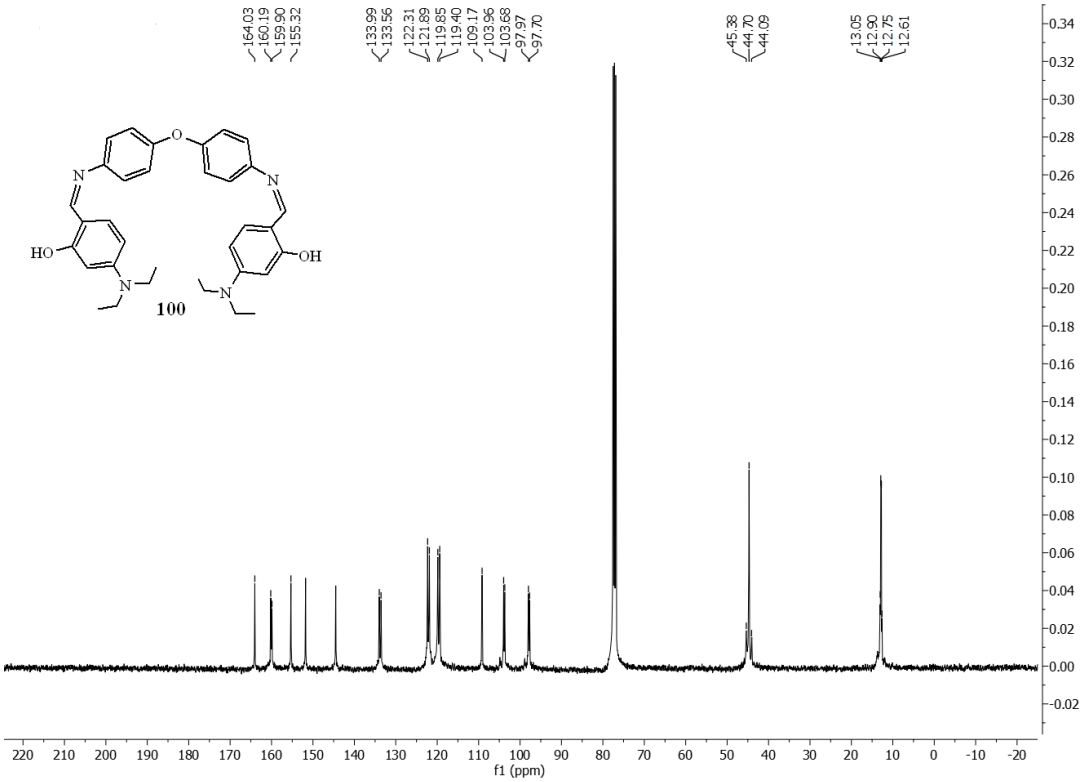
Ek-2b'. 2,2'-(1E, 1E')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ililden))bis(metan-1-il-1-iliden)difenol 98'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (13,50-6,50 ppm)



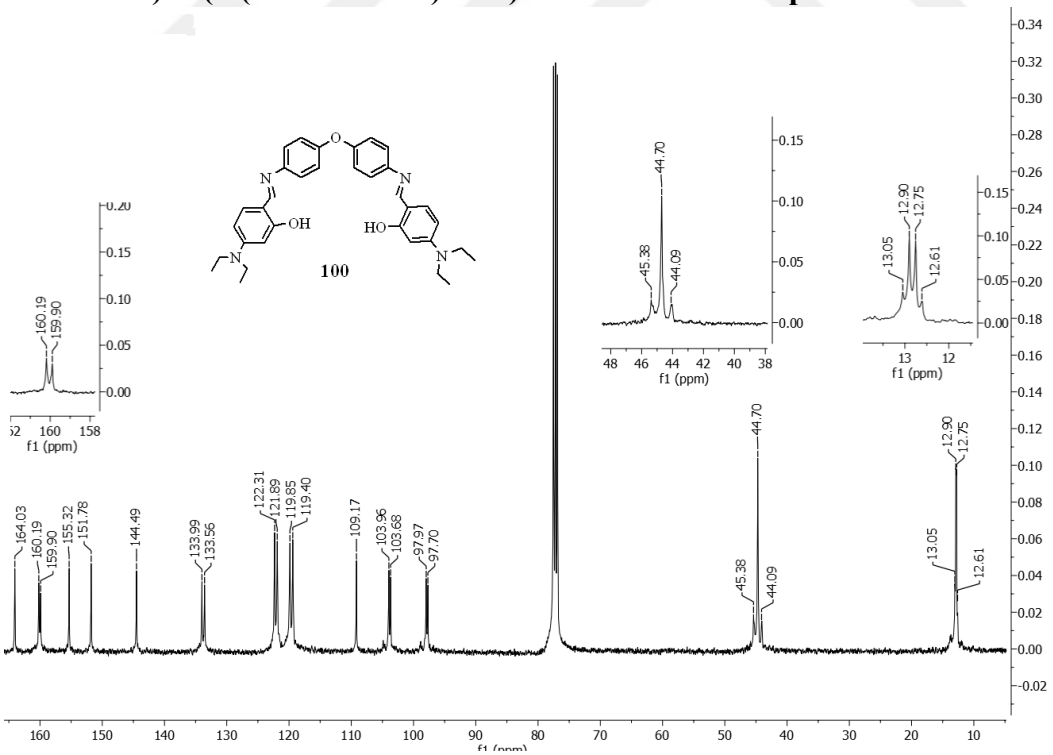
Ek-3a. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z)-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ilide))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dimetilamino)fenol) 100'ün IR Spektrumu



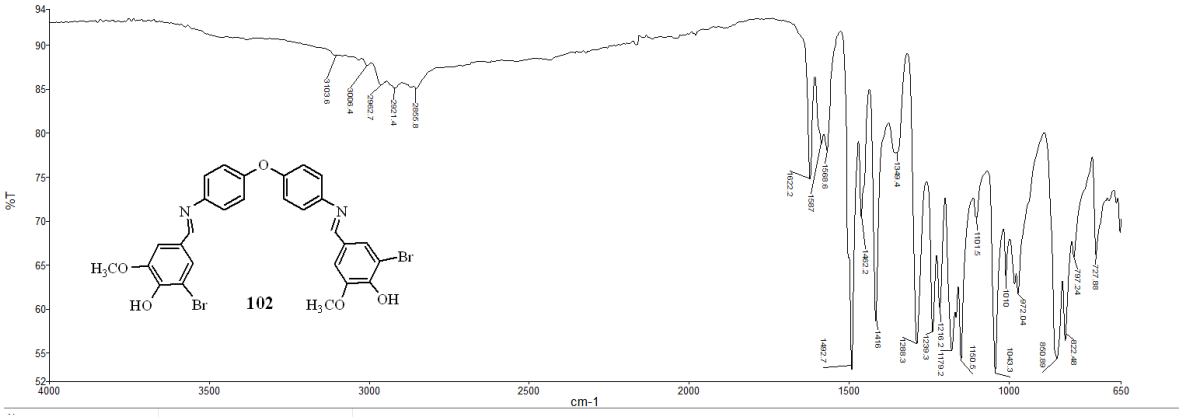
Ek-3b. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ilide))bis(metan-1-il- 1-iliden)bis(3-(dimetilamino)fenol) 100'ün ^{1}H-NMR Spektrumu



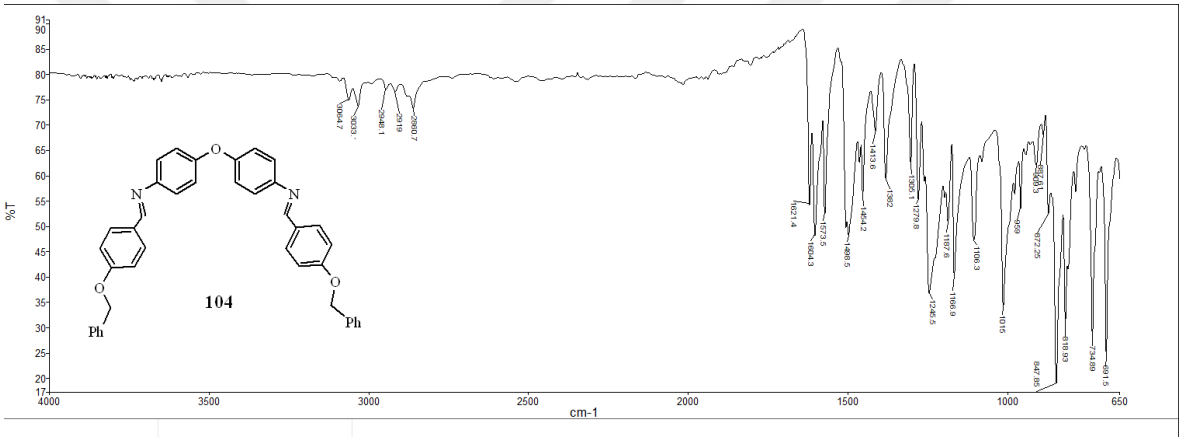
Ek-3c. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ilide))bis(metan-1-il- 1 -iliden)bis(3-(dimetilamino)fenol) 100'ün ^{13}C-NMR Spektrumu



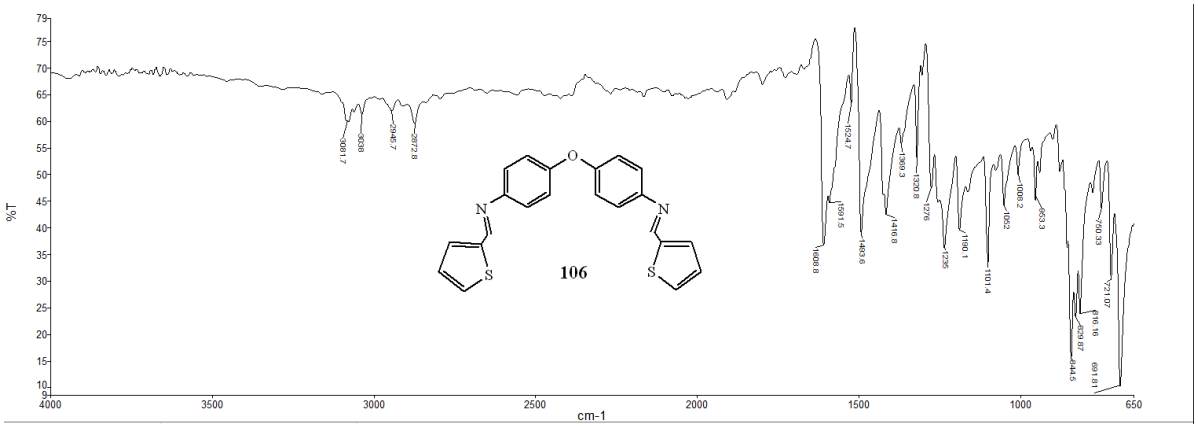
Ek-3c'. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ilide))bis(metan-1-il- 1-iliden)bis(3-(dimetilamino)fenol) 100'ün Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (170-10 ppm)



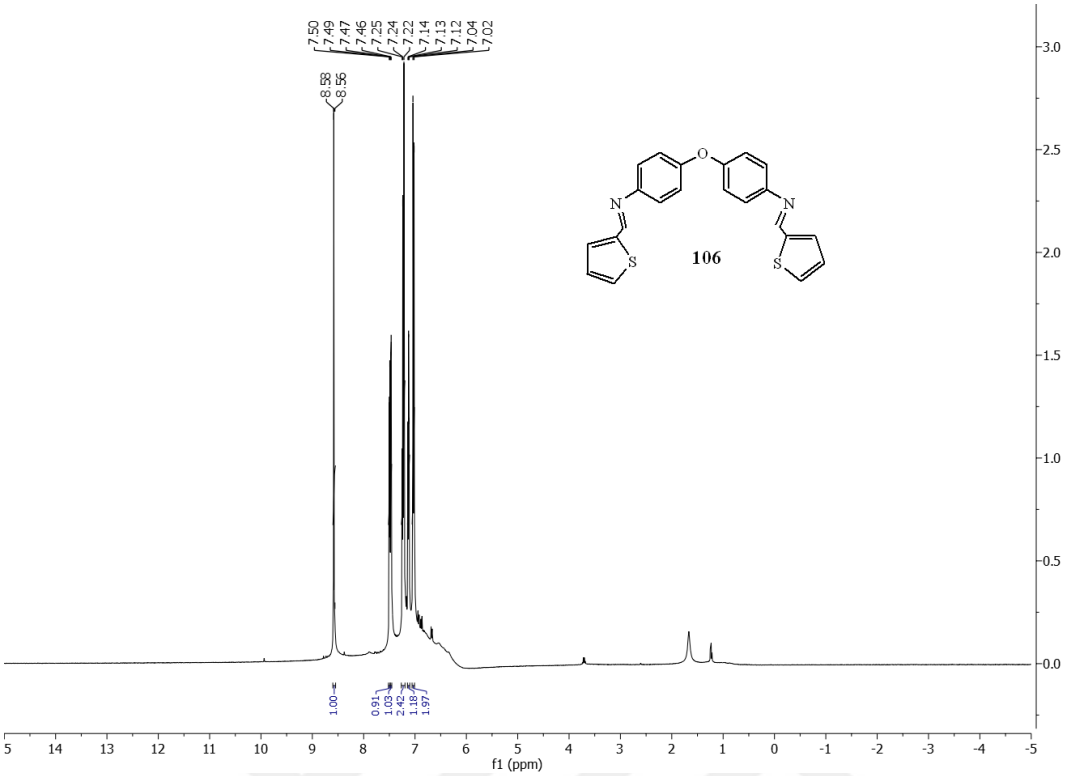
Ek-4. 4,4'-(1E, 1'E)-4,4'-Oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(2-bromo-6-metoksifenol) 102'nin IR Spektrumu



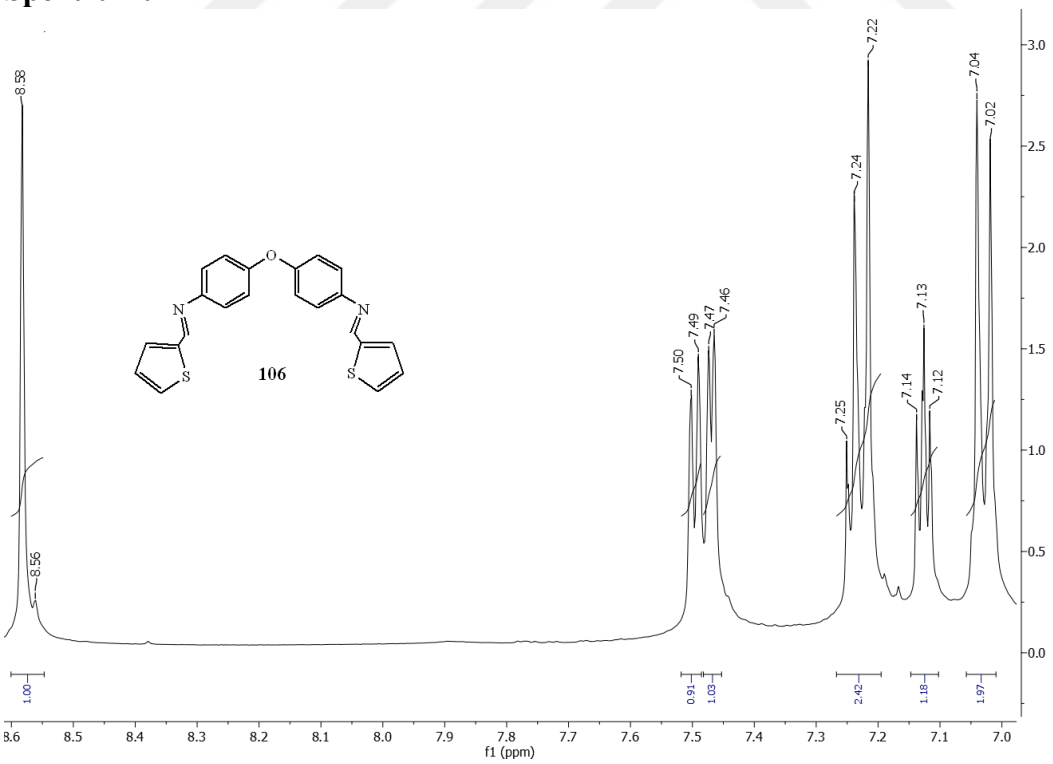
Ek-5. (1E, 1'E)-4,4'-Oksibis(N-(4-benziloksi)benziliden)anilin 104'ün IR Spektrumu



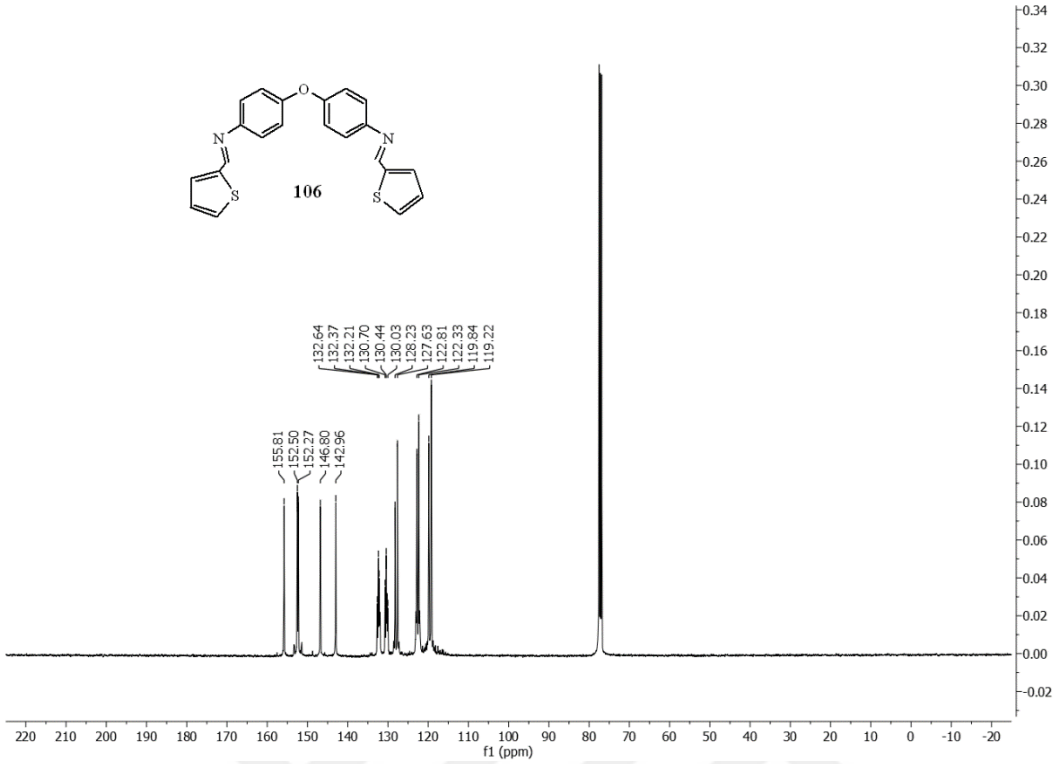
Ek-6a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın IR Spektrumu



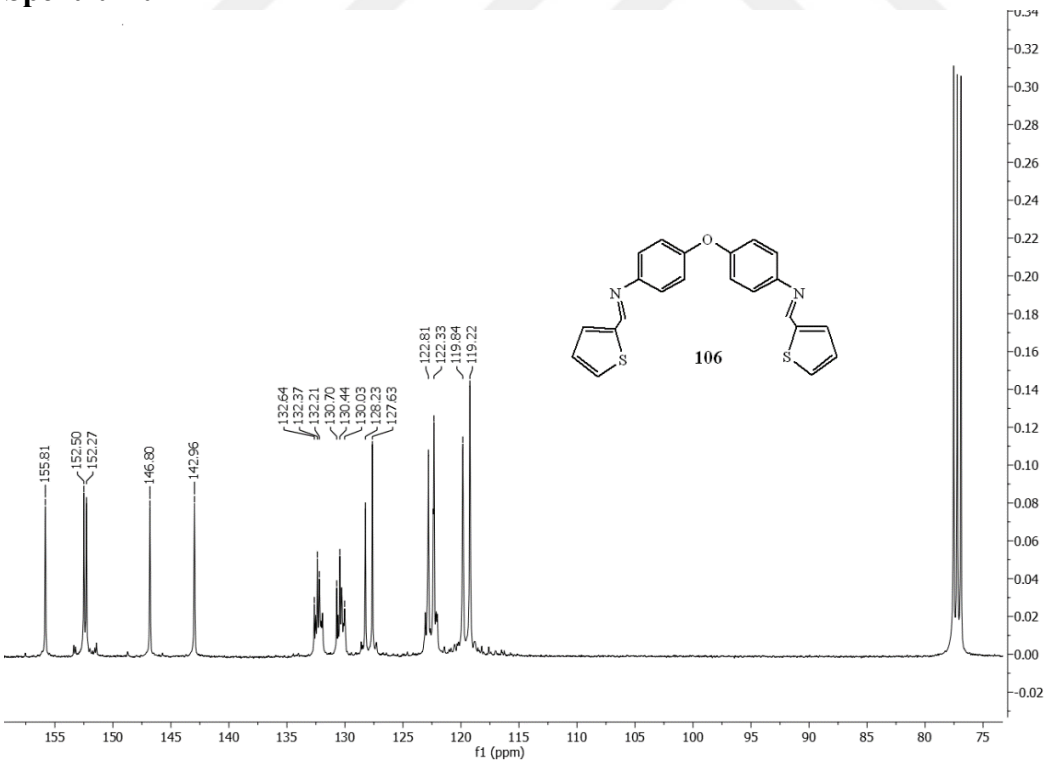
Ek-6b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın ^{1}H-NMR Spektrumu



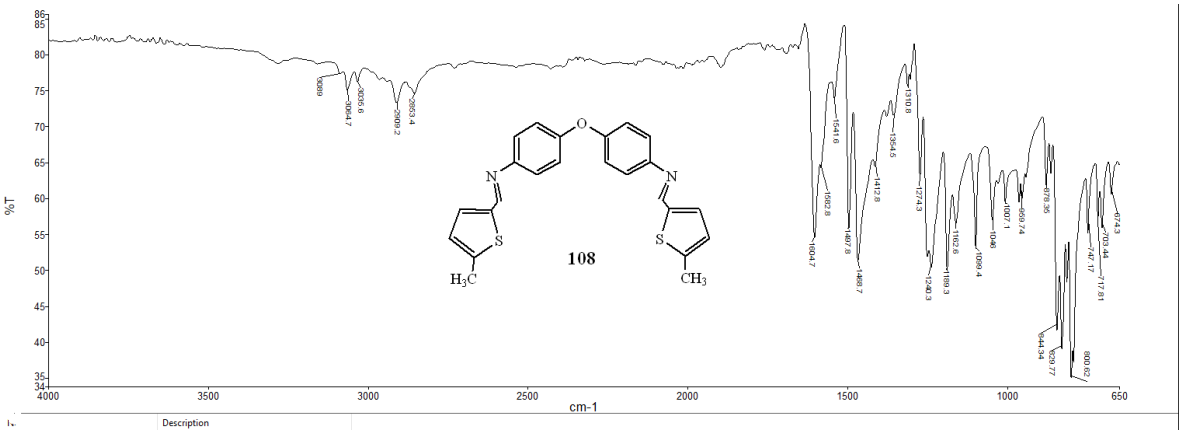
Ek-6b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,58-7,00 ppm)



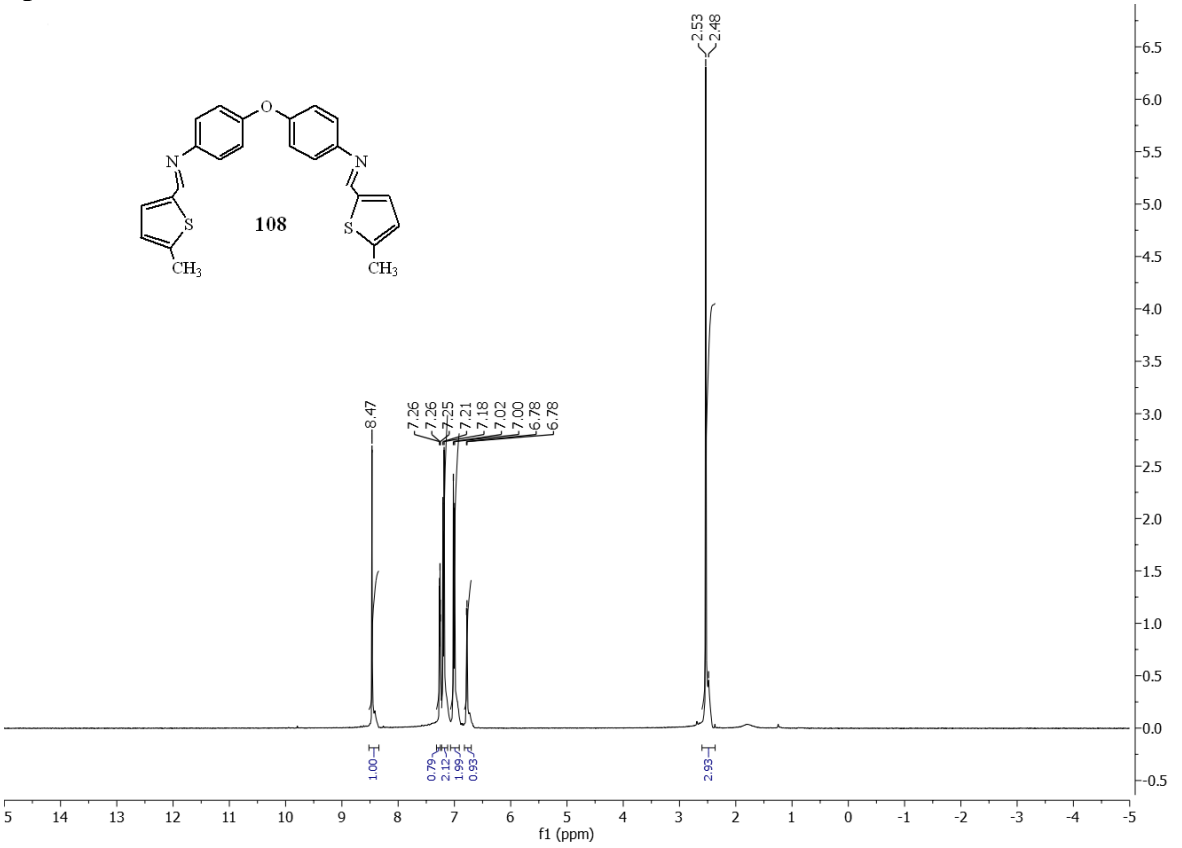
Ek-6c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın ^{13}C-NMR Spektrumu



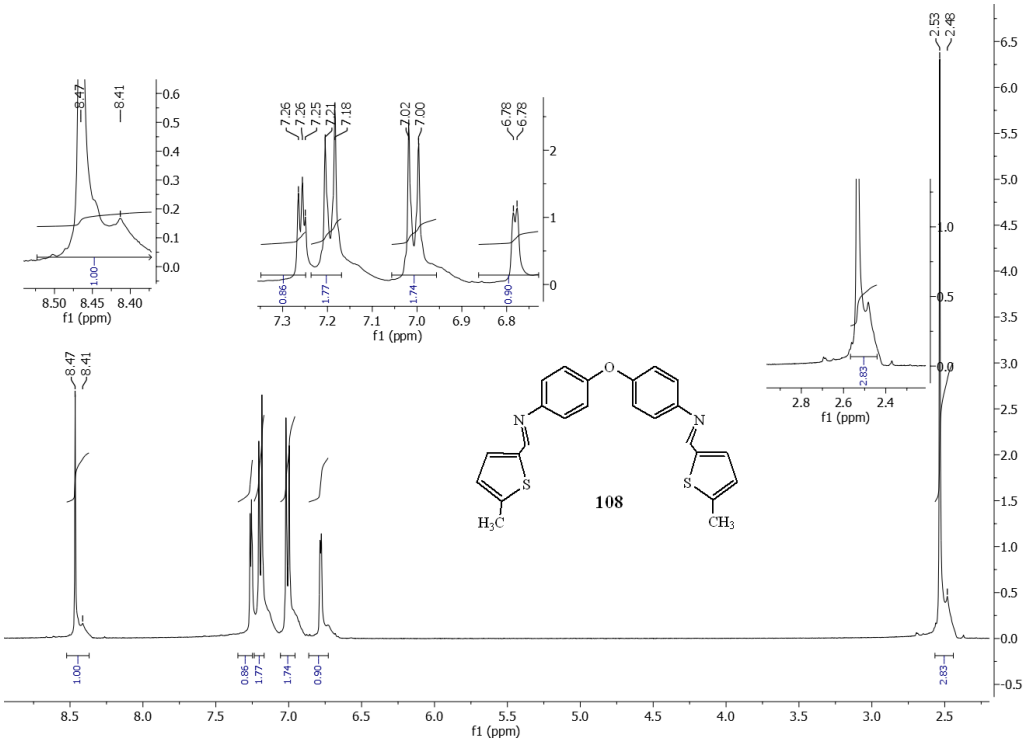
Ek-6c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Oksibis(N-(tiyofen-2-il)metilen)anilin 106'nın Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (155,81-75 ppm)



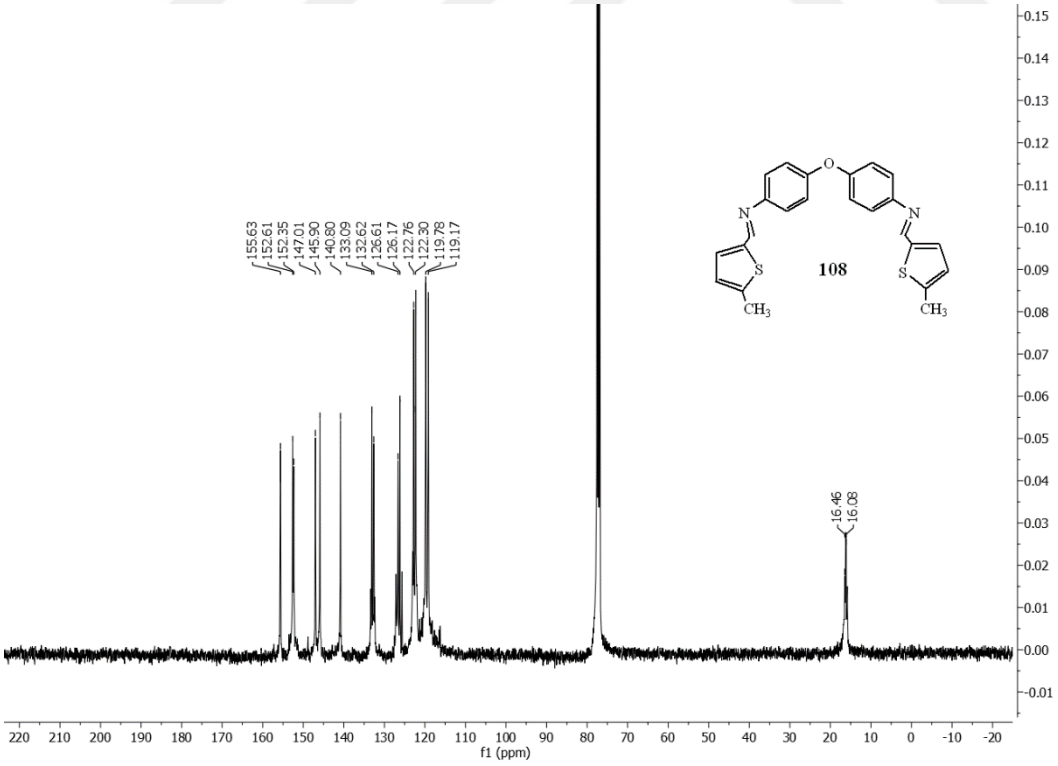
Ek-7a. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in IR Spektrumu



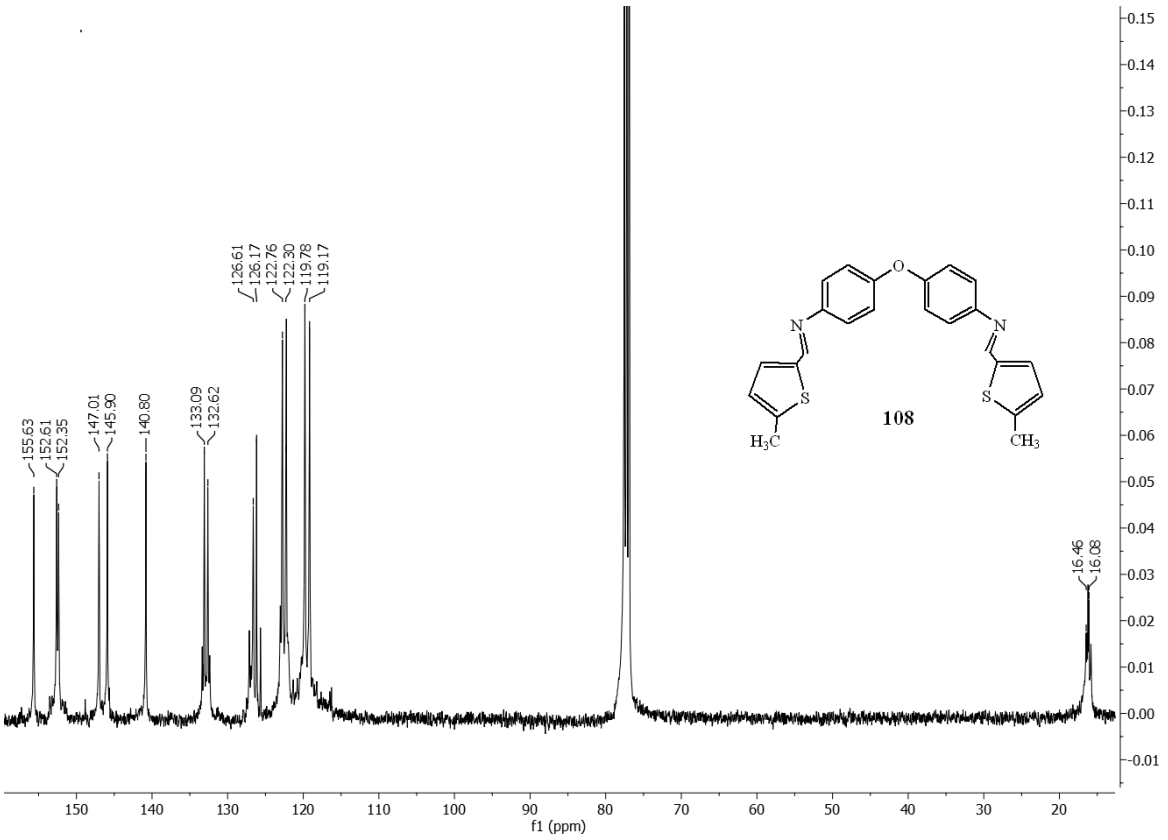
Ek-7b. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in ^{1}H-NMR Spektrumu



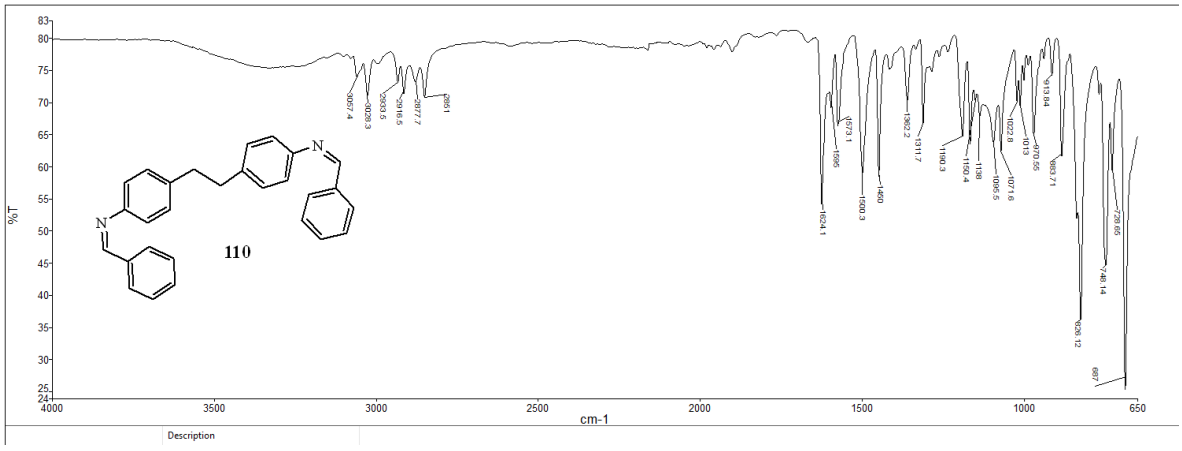
Ek-7b'. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,47-2,48 ppm)



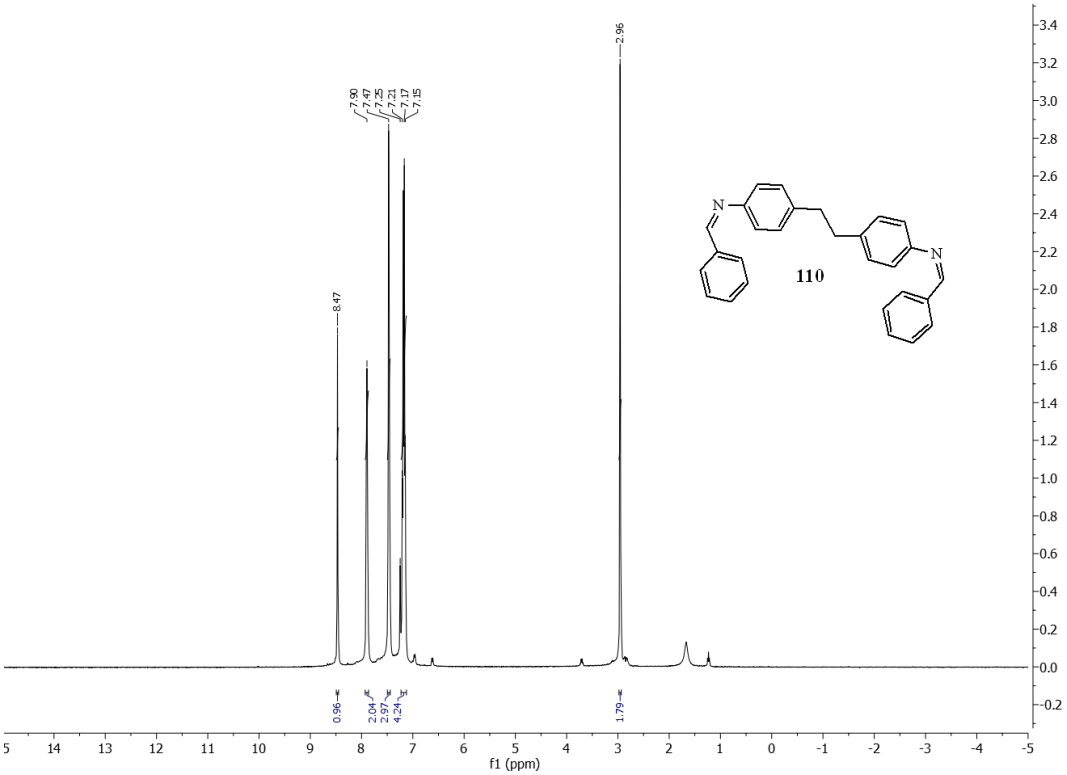
Ek-7c. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in ^{13}C-NMR Spektrumu



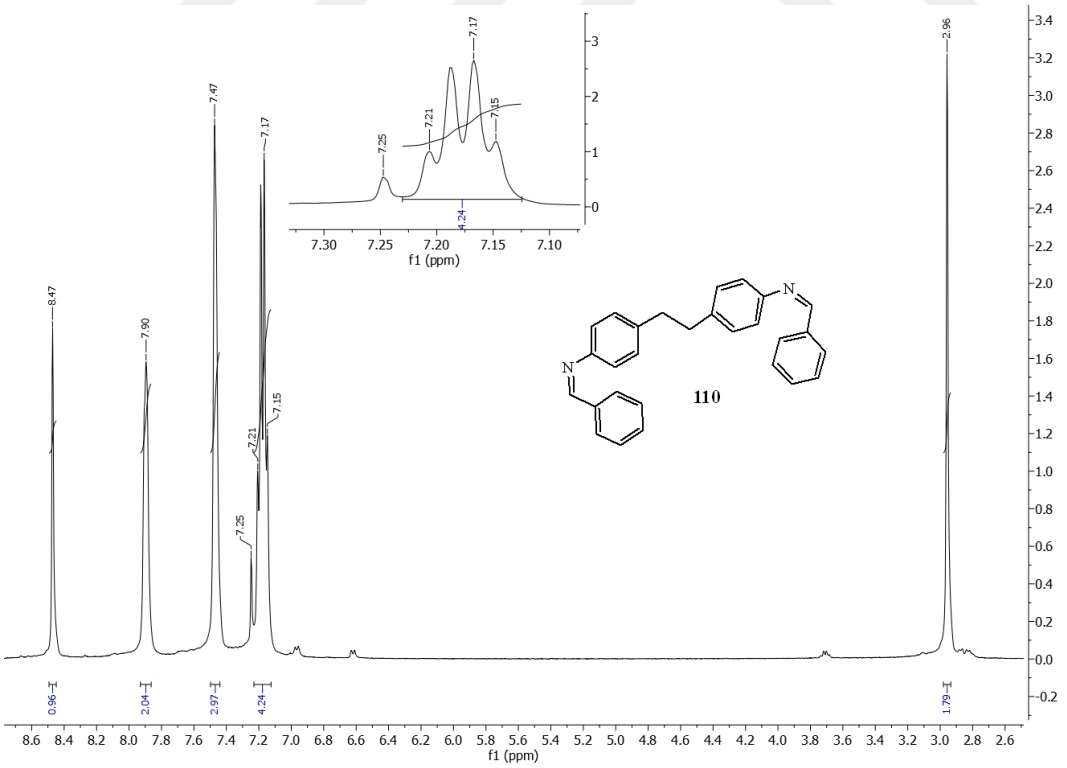
Ek-7c'. (E,Z, Z',E')-4,4'-Oksibis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin 108'in Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (155,63-16,08 ppm)



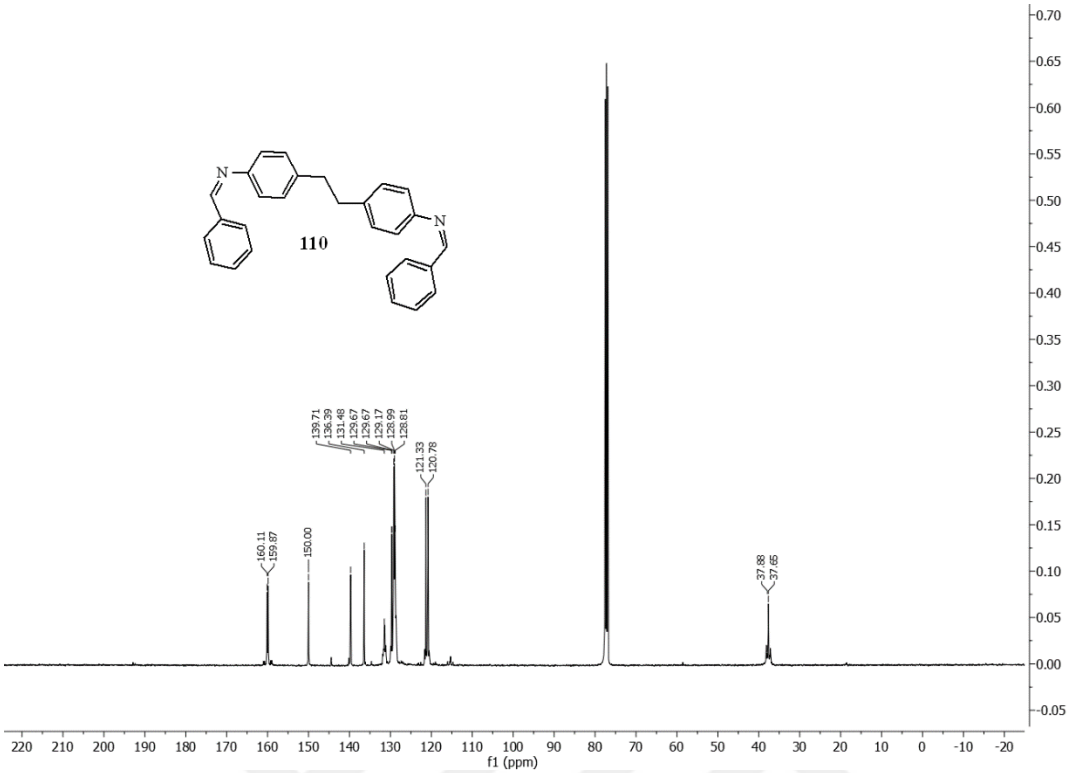
Ek-8a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun IR Spektrumu



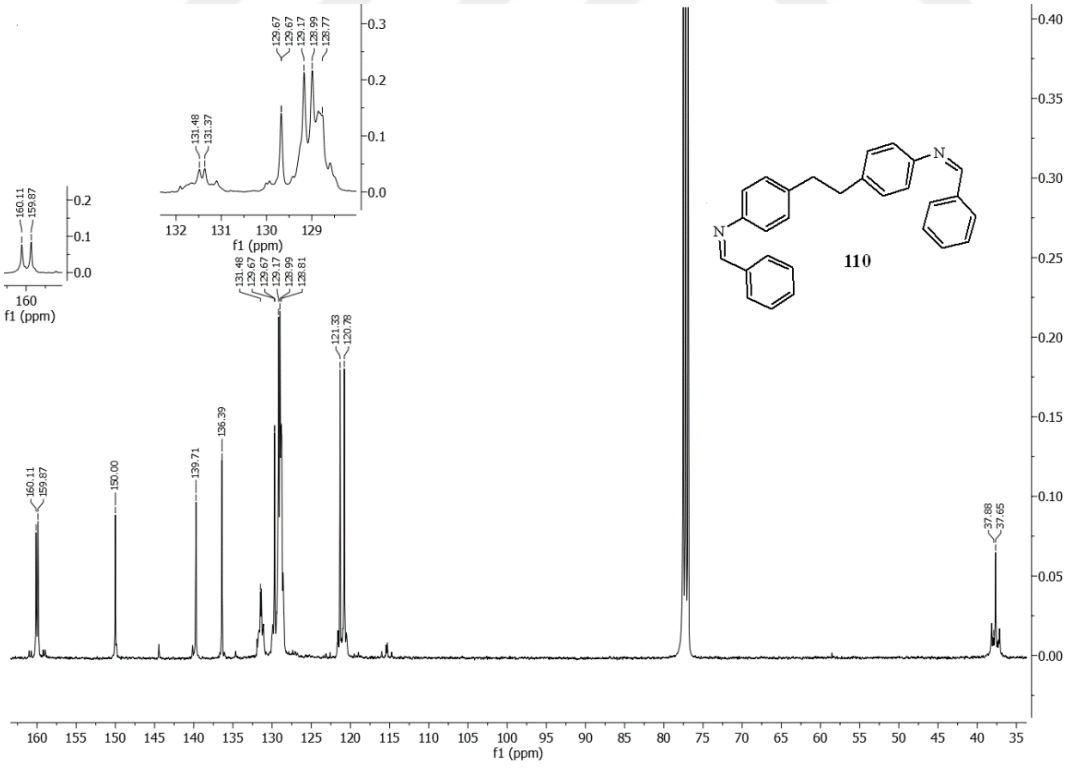
Ek-8b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun ^{1}H-NMR Spektrumu



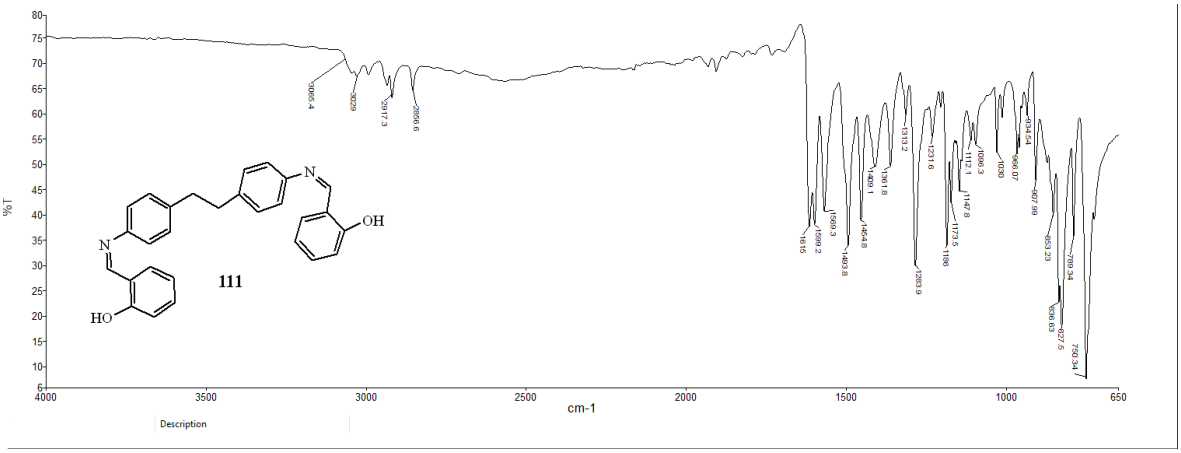
Ek-8b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,47-2,6 ppm)



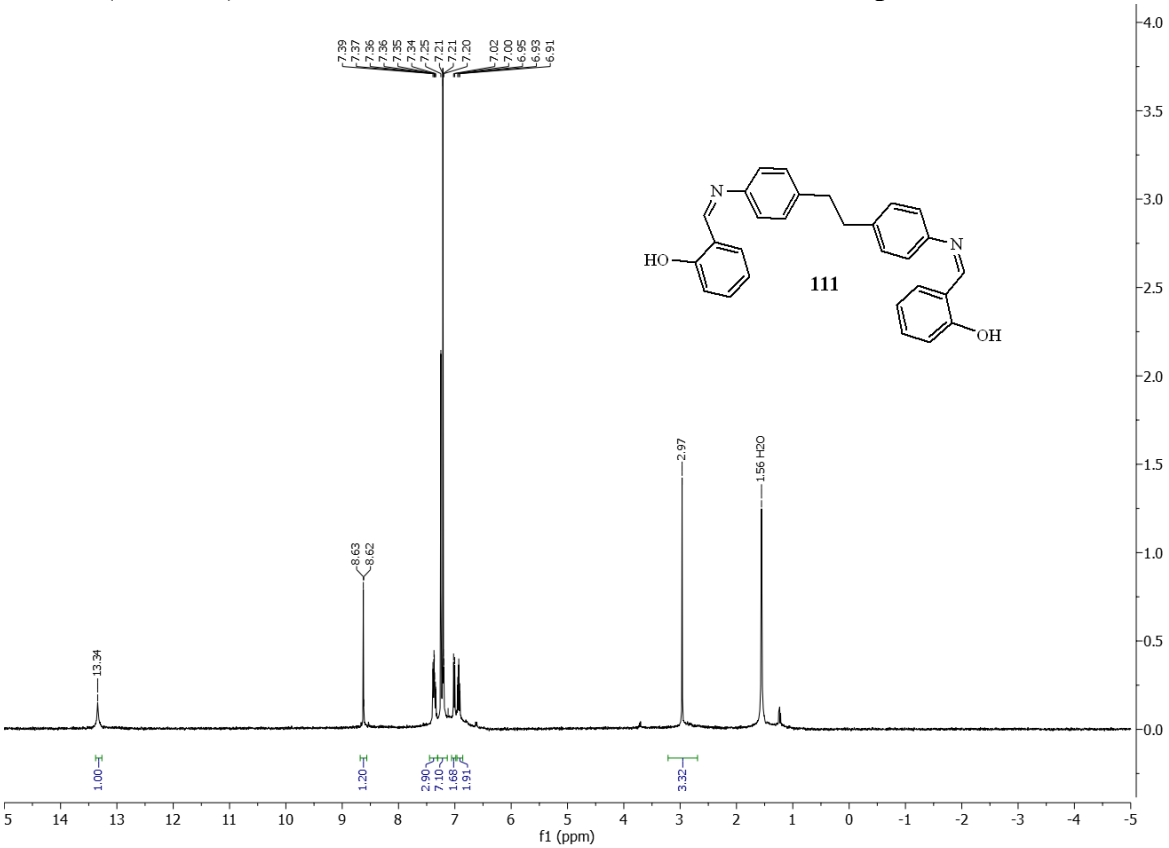
Ek-8c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun ^{13}C-NMR Spektrumu



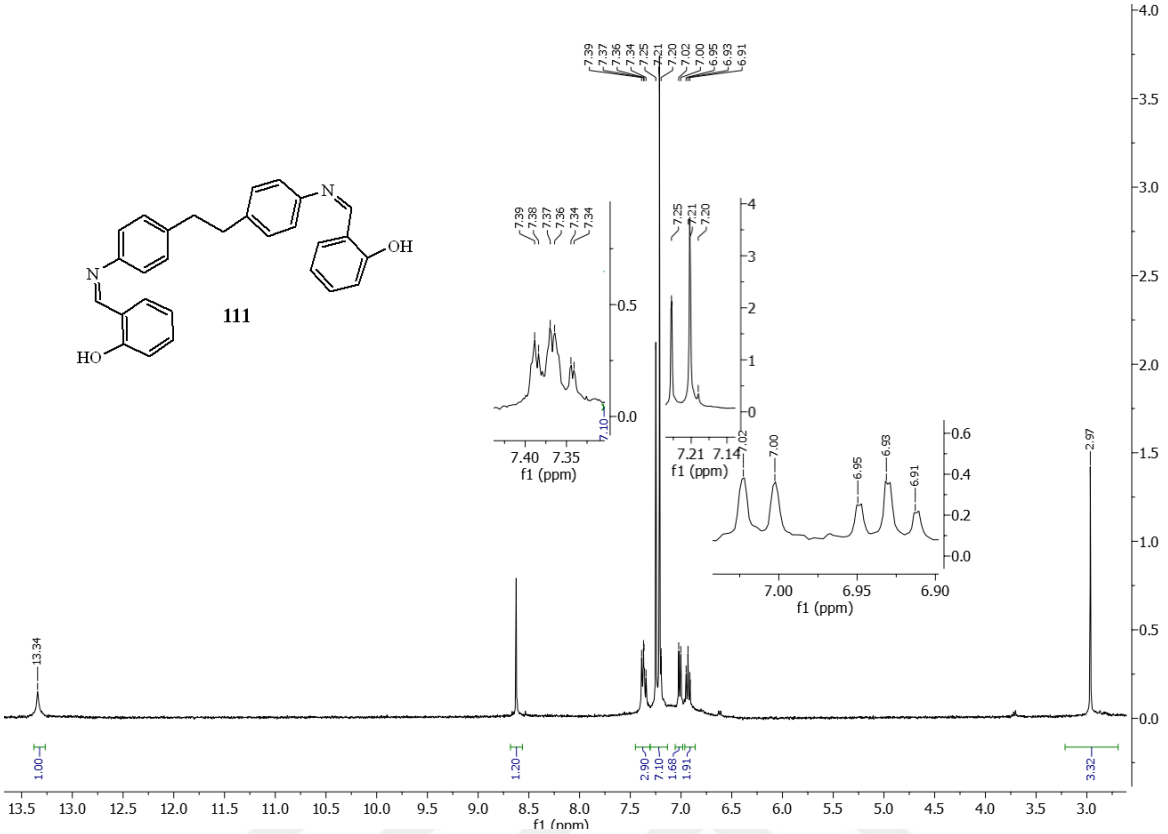
Ek-8c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Bis(benzilidenamino)bibenzil 110'nun Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (160,11-35 ppm)



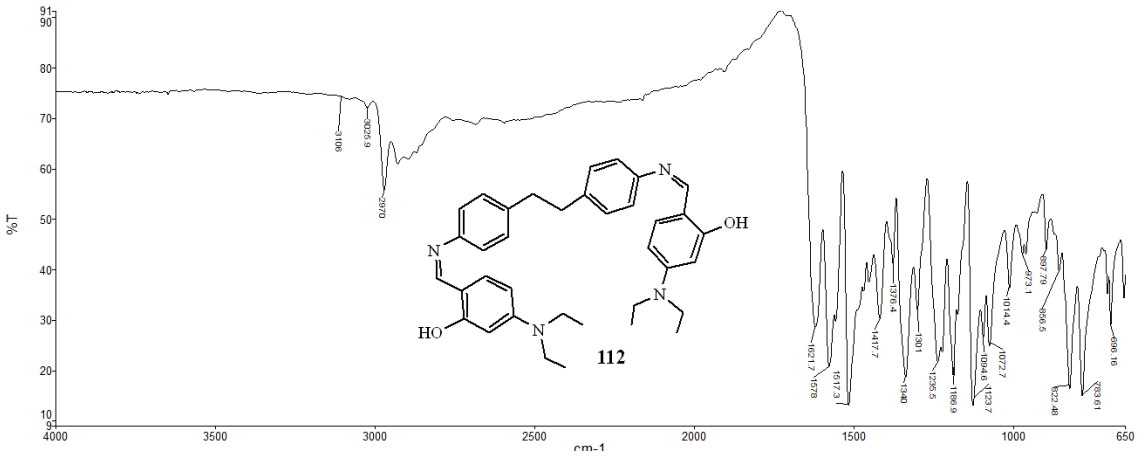
Ek-9a. (NE, N'E)-Disalisilliden-4,4'-diaminobibenzil 111'in IR Spektrumu



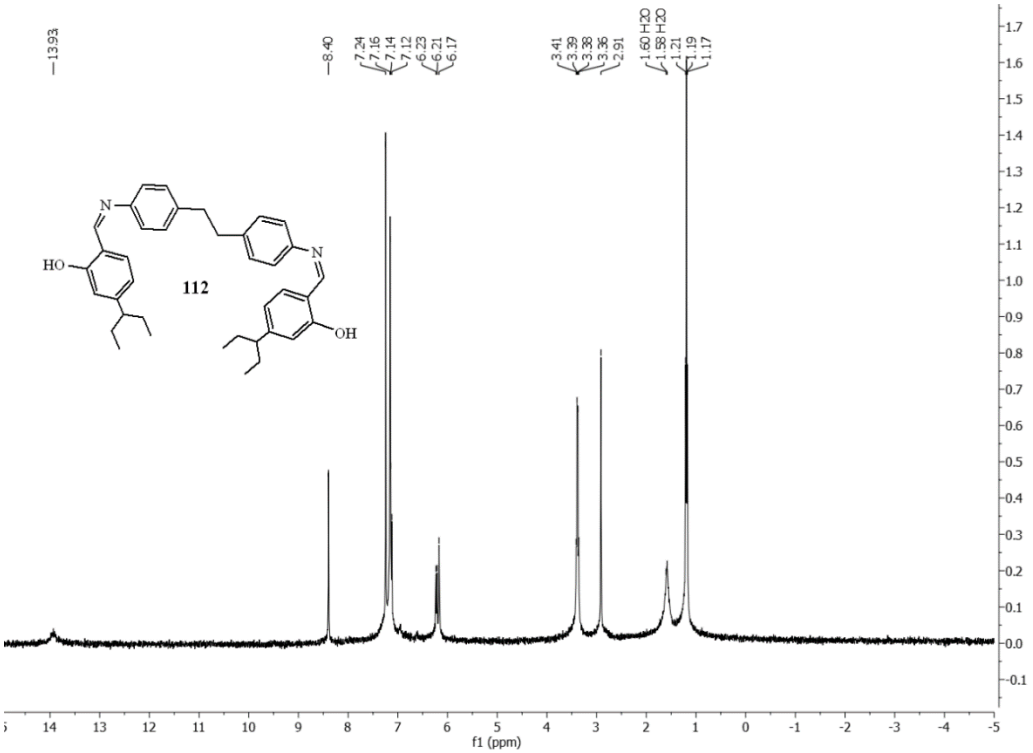
Ek-9b. (NE, N'E)-Disalisilliden-4,4'-diaminobibenzil 111'in ^{1}H-NMR Spektrumu



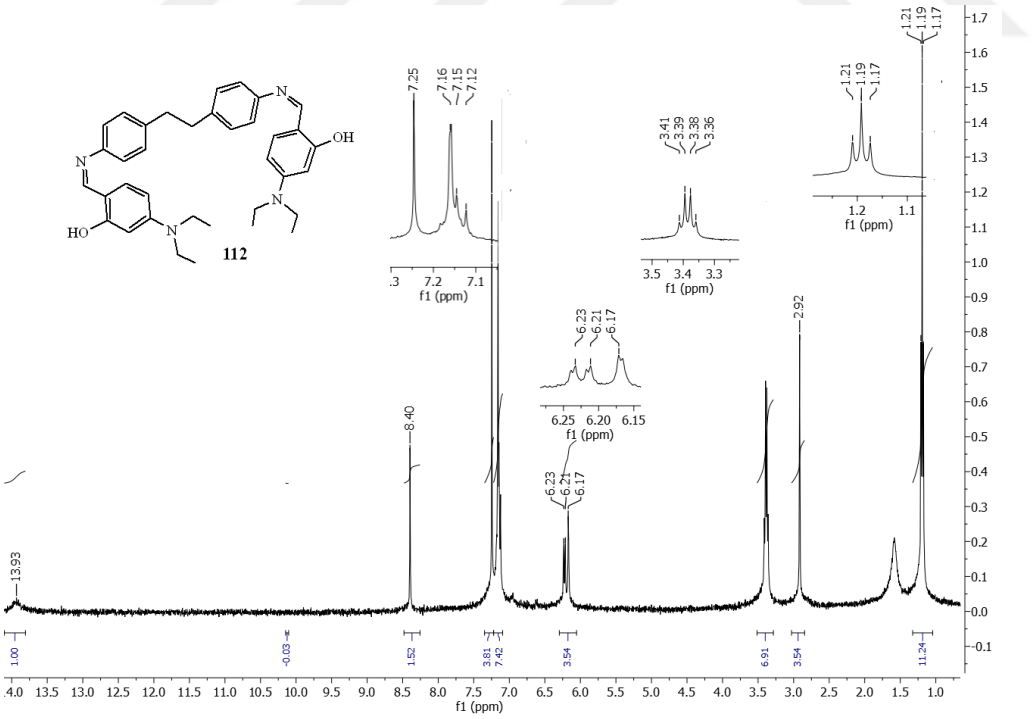
Ek-9b'. (NE, N'E)-Disalisilliden-4,4'-diaminobibenzil 111'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (13,5-2,97 ppm)



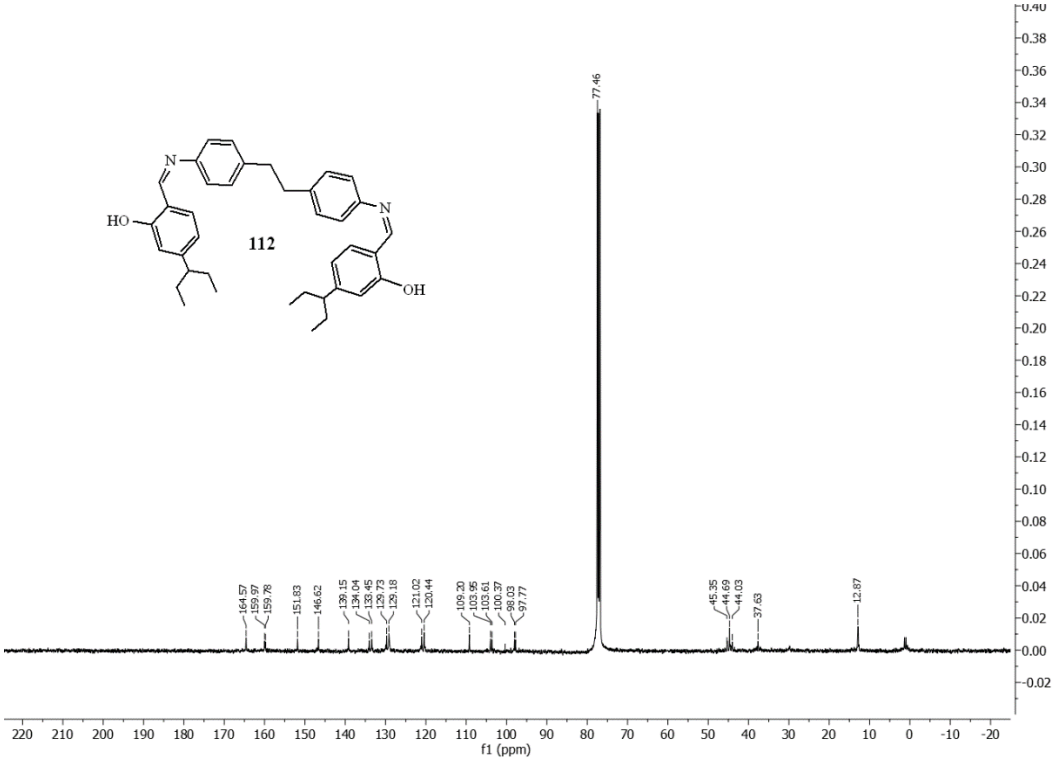
Ek-10a. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden)bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'nin IR Spektrumu



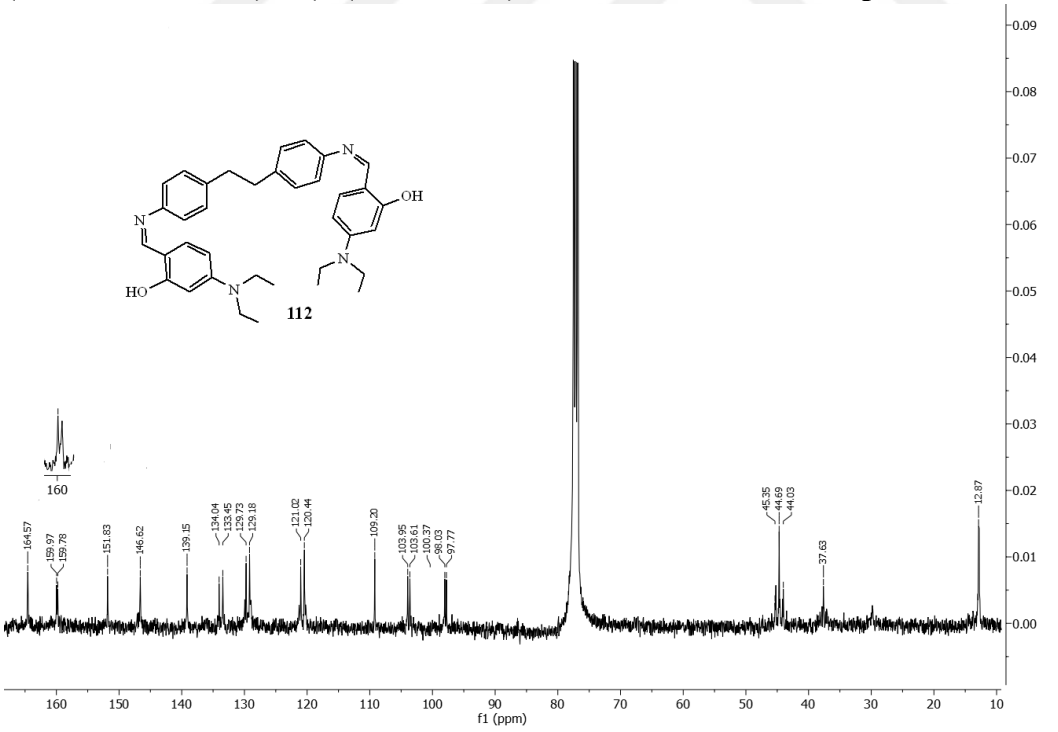
Ek-10b. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden)bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



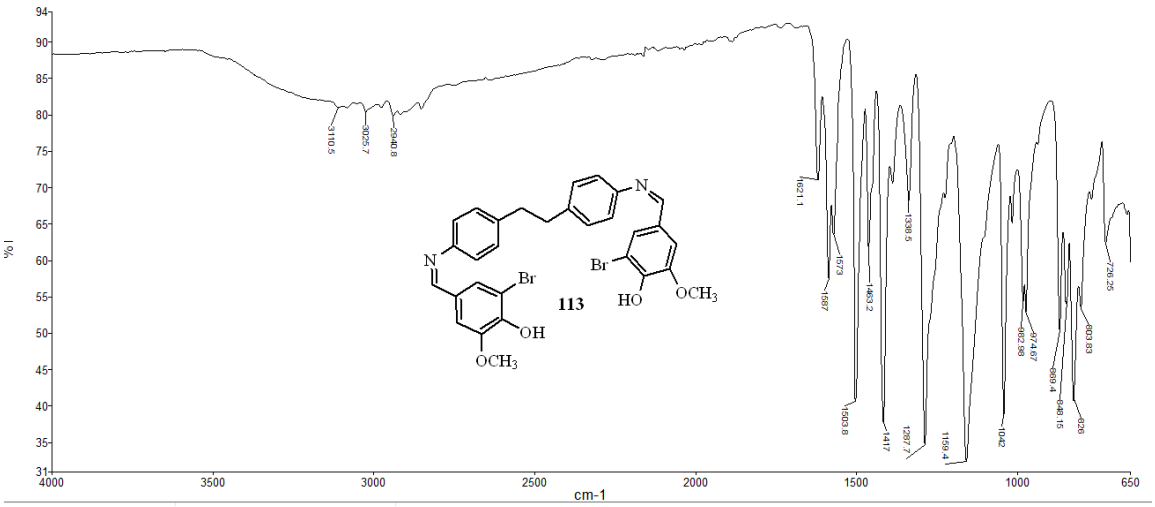
Ek-10b'. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'nin Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (14,00-1,17 ppm)



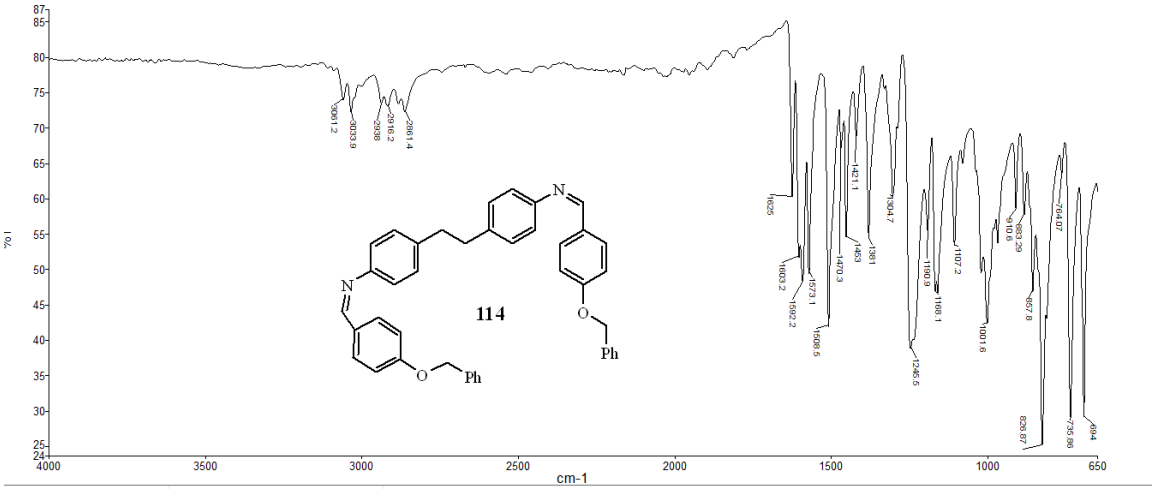
Ek-10c. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden)bis (mtan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



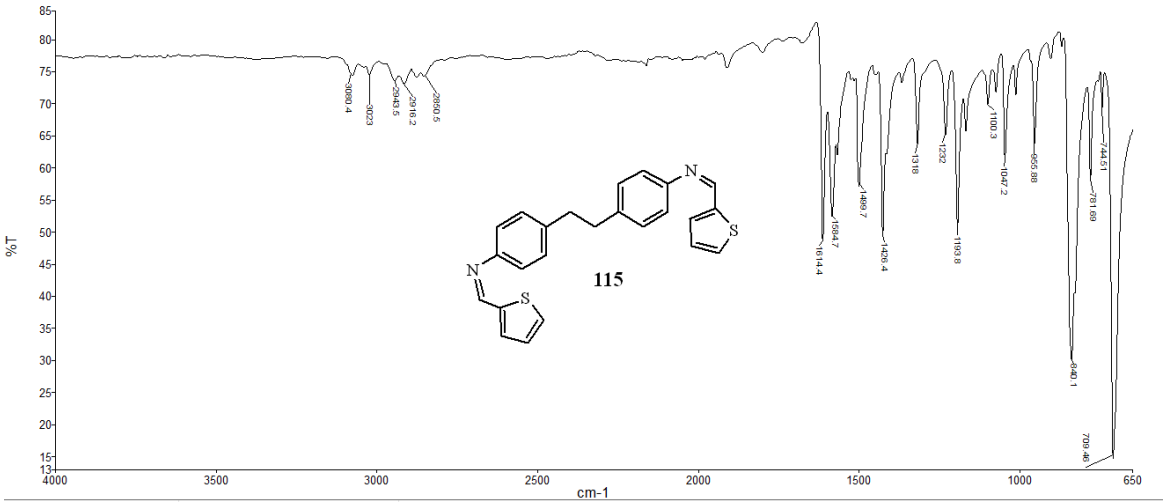
Ek-10c'. 6,6'-(1E,Z, 1E',Z')-(4-4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1-il-iliden)bis (metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol 112'nin Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (164,57-10 ppm)



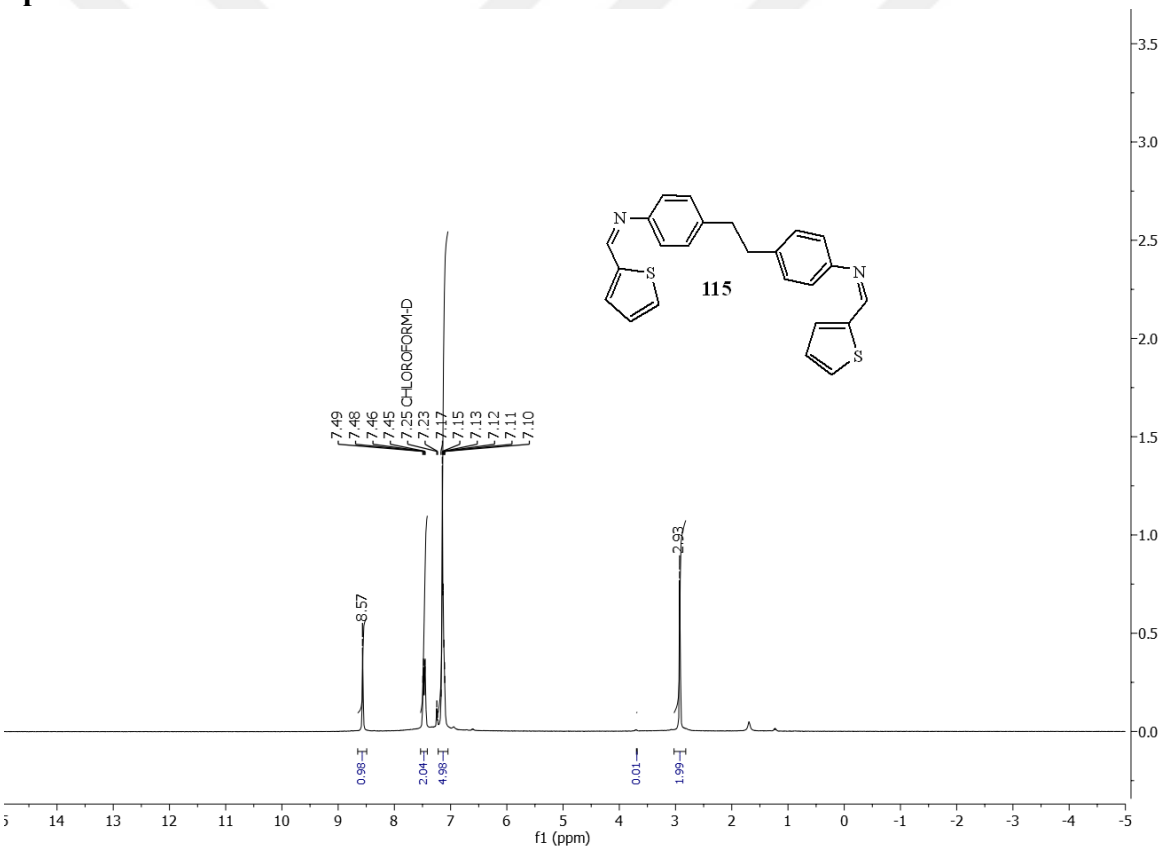
Ek-11. 4,4'-(1E, 1'E)-(4,4'-Etan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azan-1il-1-iliden)bis(metan - 1-il-1-iliden)bis(2-bromo-6-metoksifenol) 113'ün IR Spektrumu



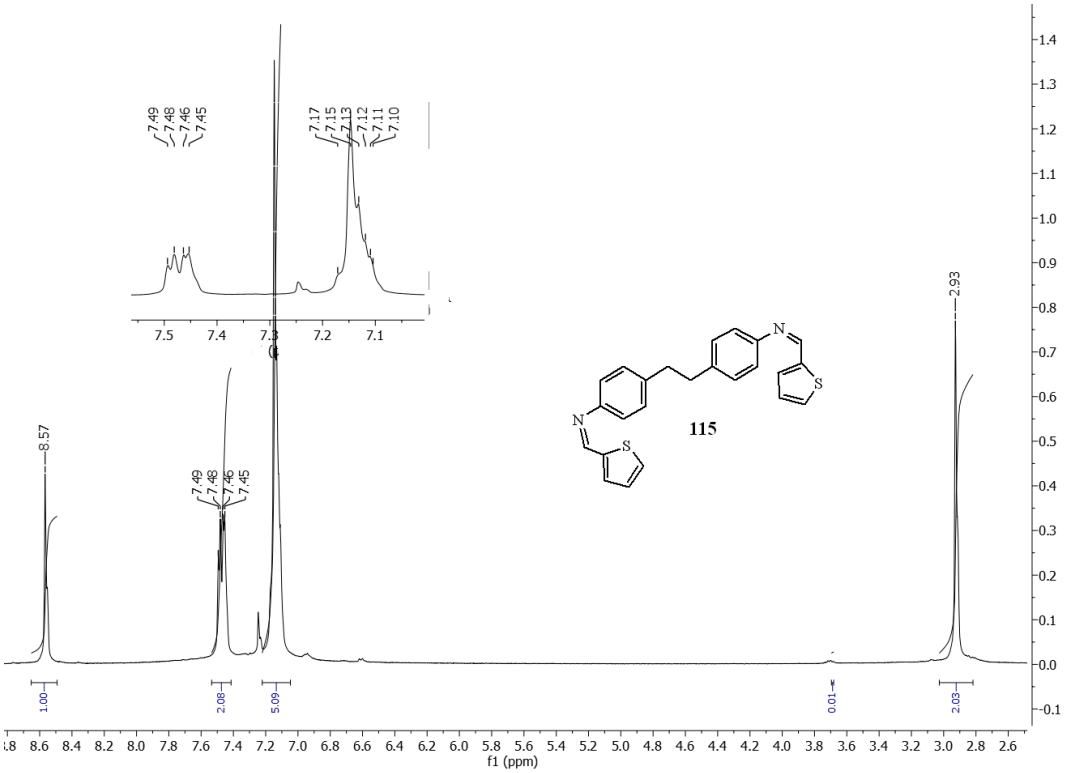
Ek-12. (NE, N'E)-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(4-(benziloksi)benziliden)anilin 114'ün IR Spektrumu



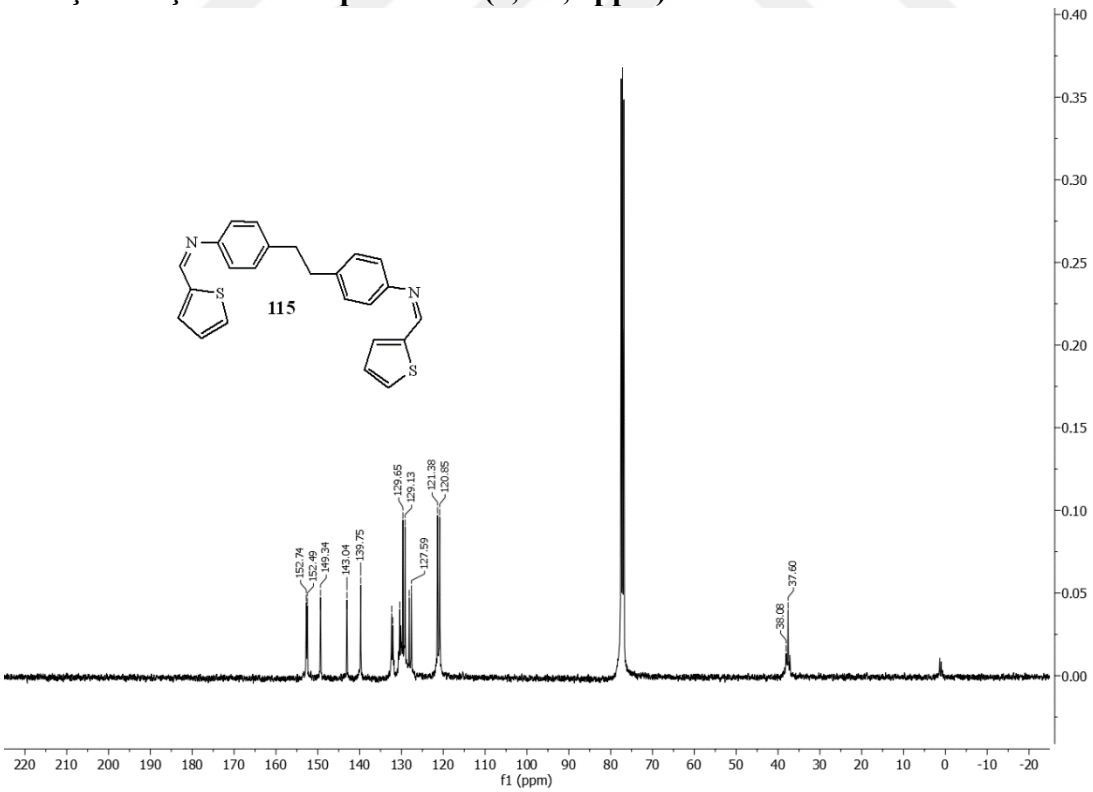
Ek-13a. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in IR Spektrumu



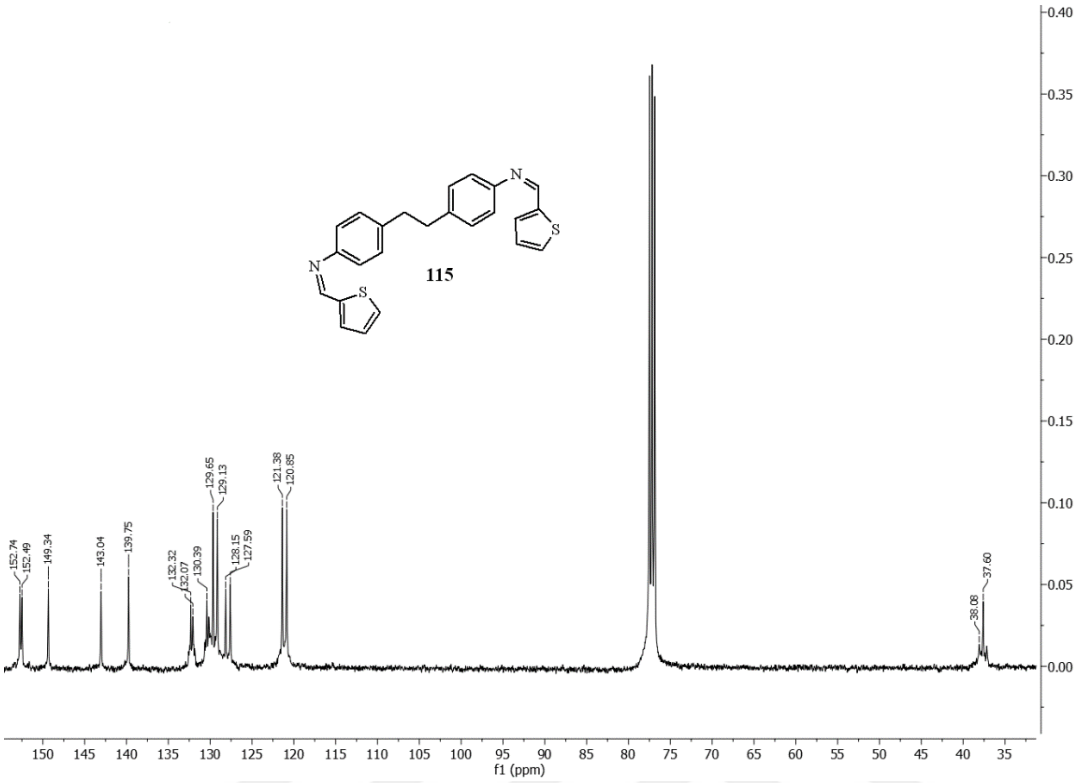
Ek-13b. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in ^{1}H-NMR Spektrumu



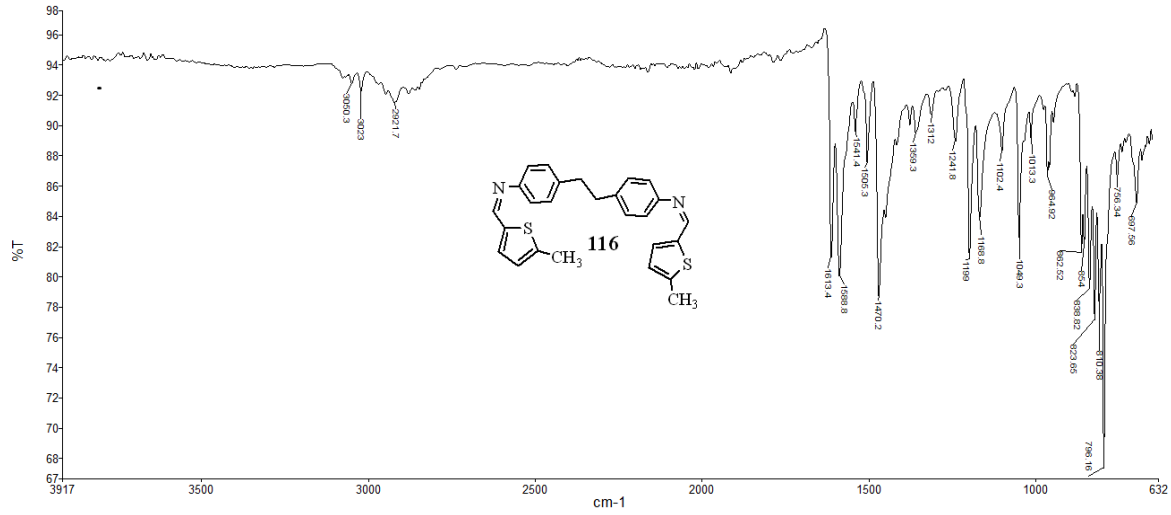
Ek-13b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,6-2,6 ppm)



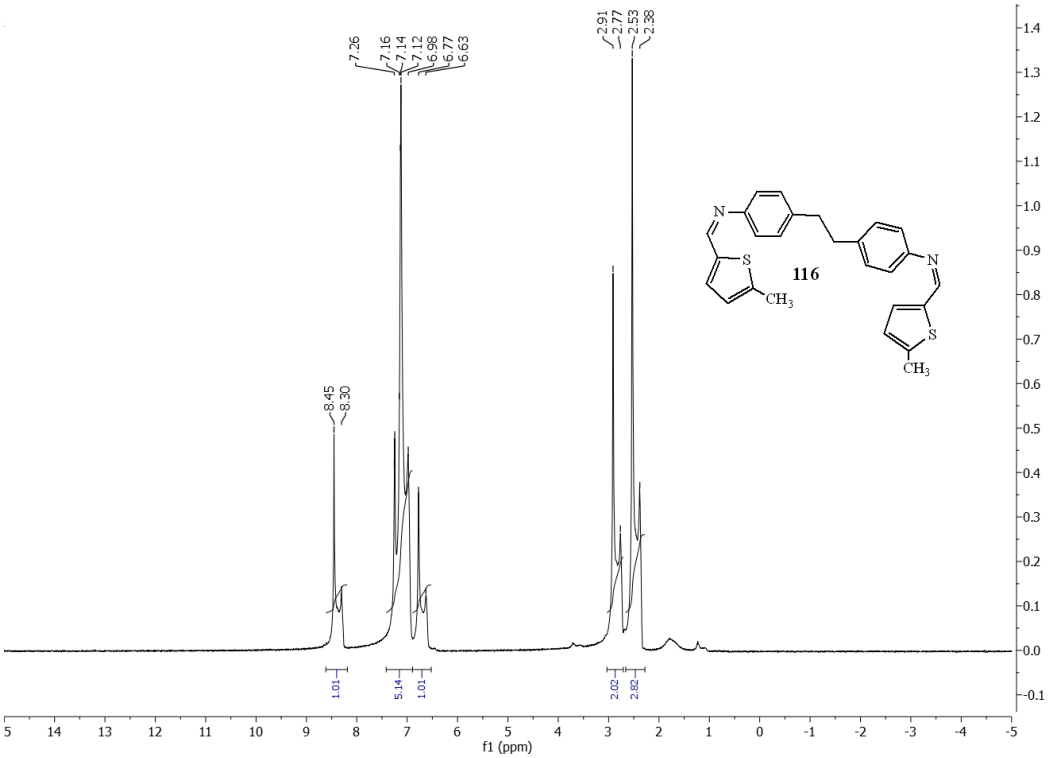
Ek-13c. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in ^{13}C-NMR Spektrumu



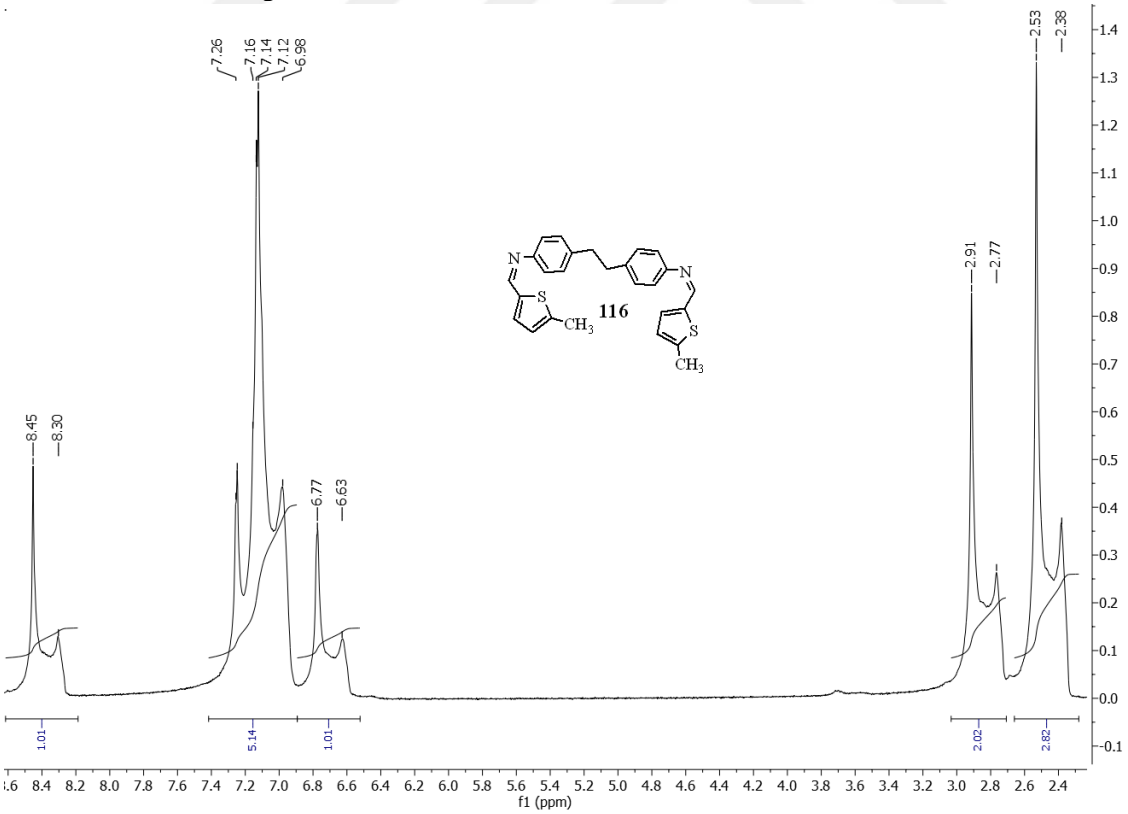
Ek-13c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-(tiyofen-2-il) metilen)anilin) 115'in Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (152,74-35 ppm)



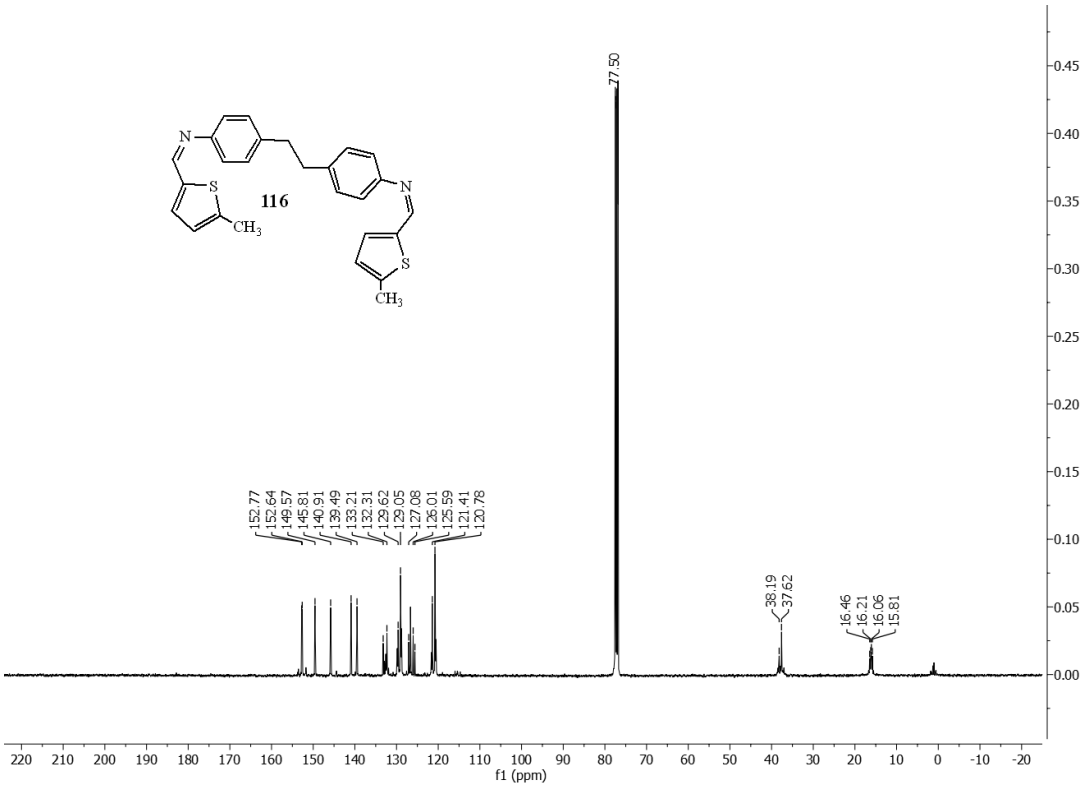
Ek-14a. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2 il) metilen) anilin) 116'nın IR Spektrumu



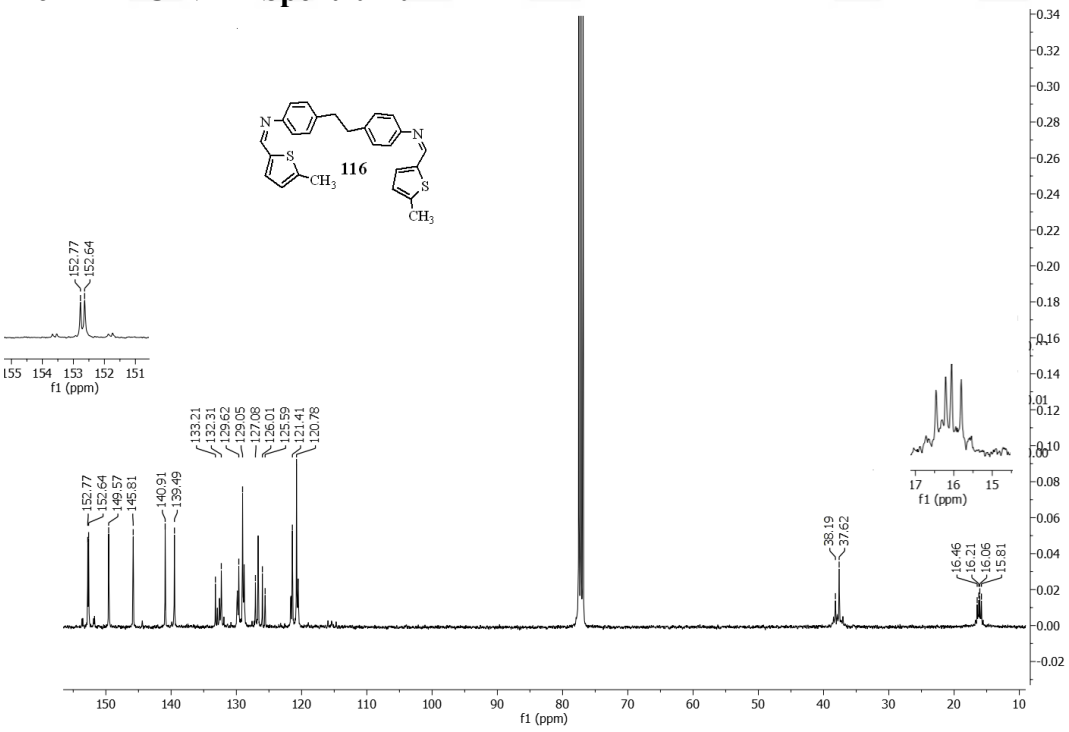
Ek-14b. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2-il) metilen) anilin) 116'nın ^{1}H-NMR Spektrumu



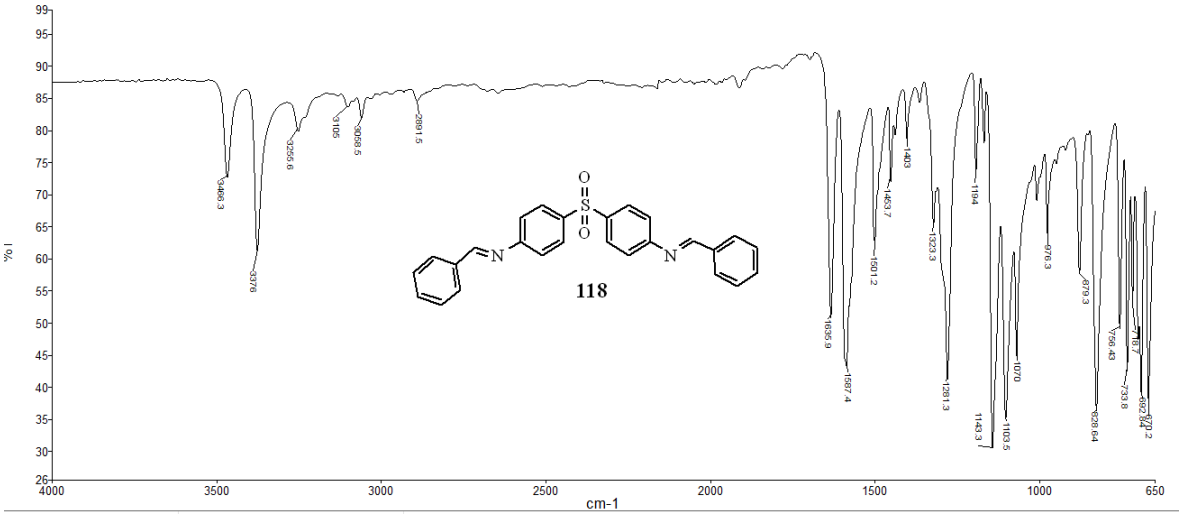
Ek-14b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2-il) metilen) anilin) 116'nın Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,60-2,40 ppm)



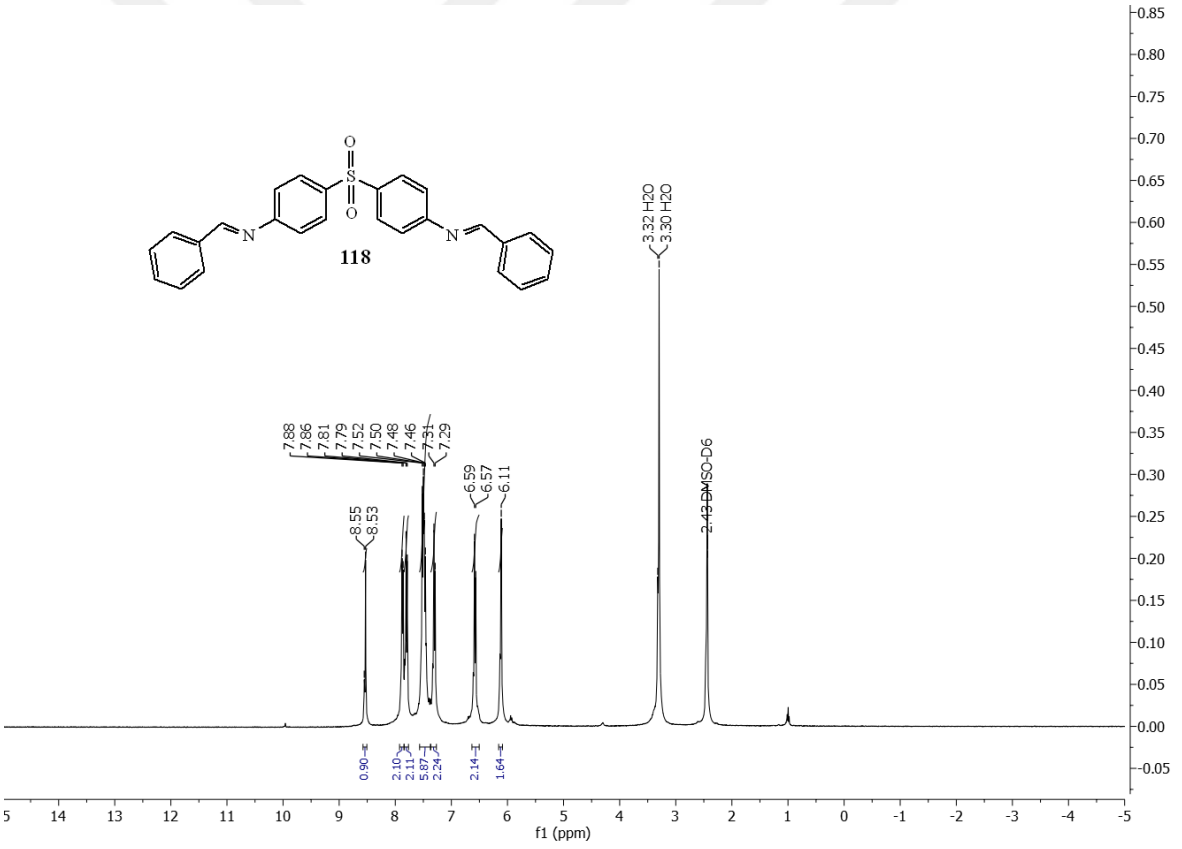
Ek-14c. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 116'nın ^{13}C-NMR Spektrumu



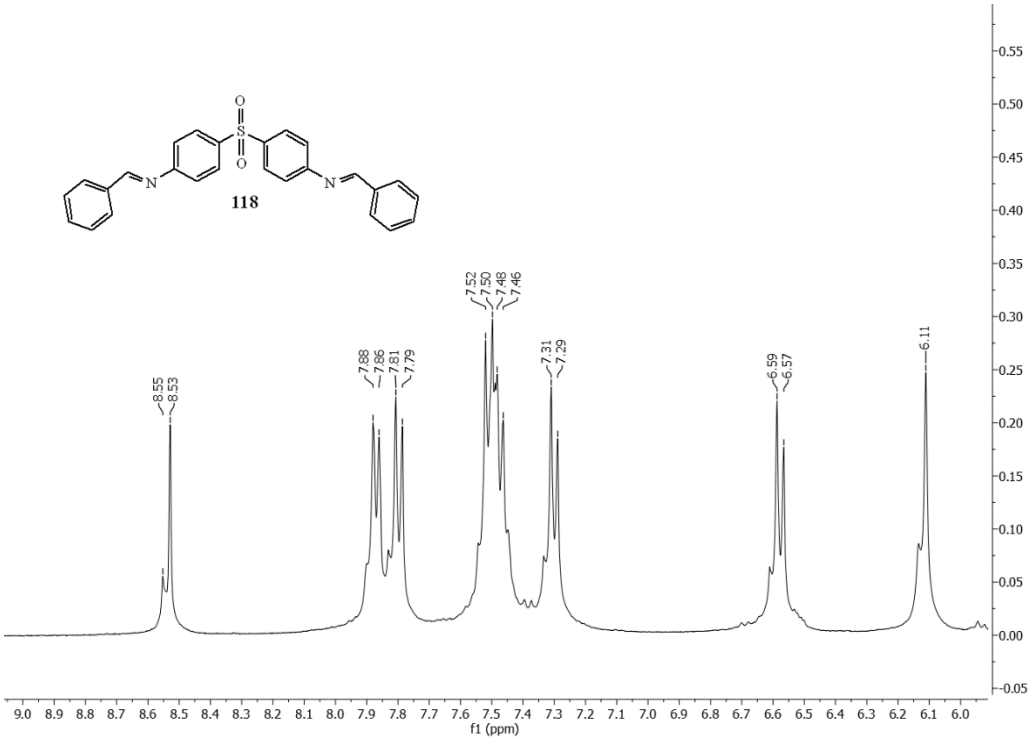
Ek-14c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Etan-1,2-diil)bis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 116'nın Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (152,77-10 ppm)



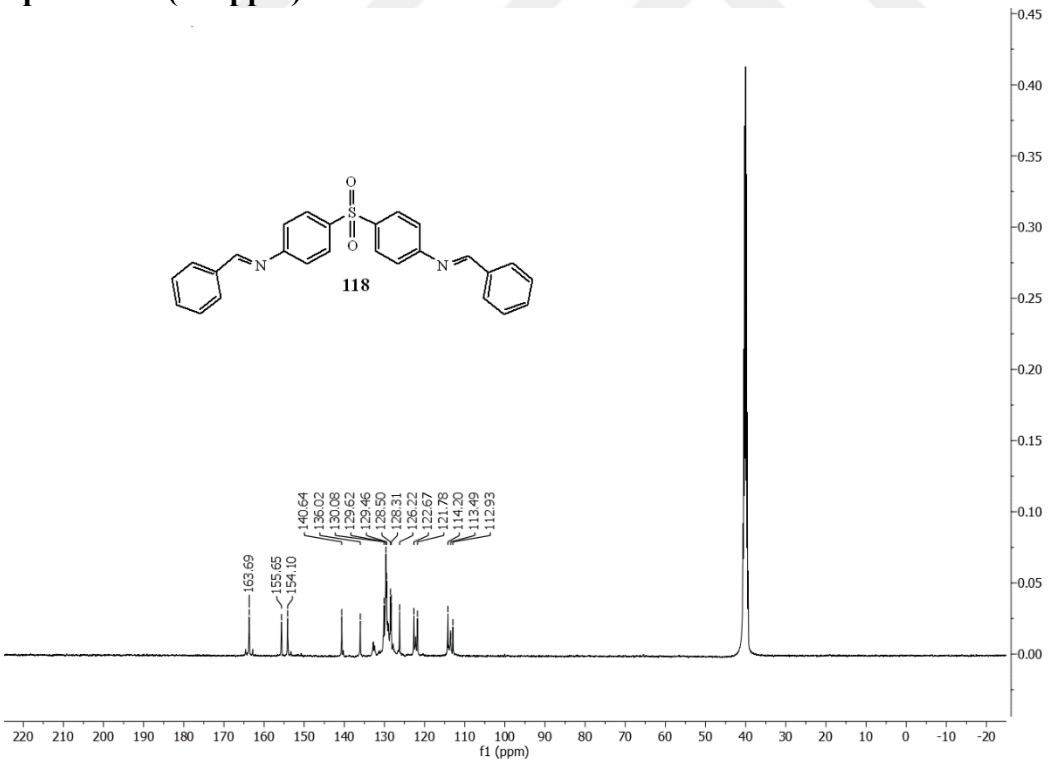
Ek-15a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) 118'in IR Spektrumu



Ek-15b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) 118'in ^{1}H-NMR Spektrumu



Ek-15b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) 118'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (9-6 ppm)

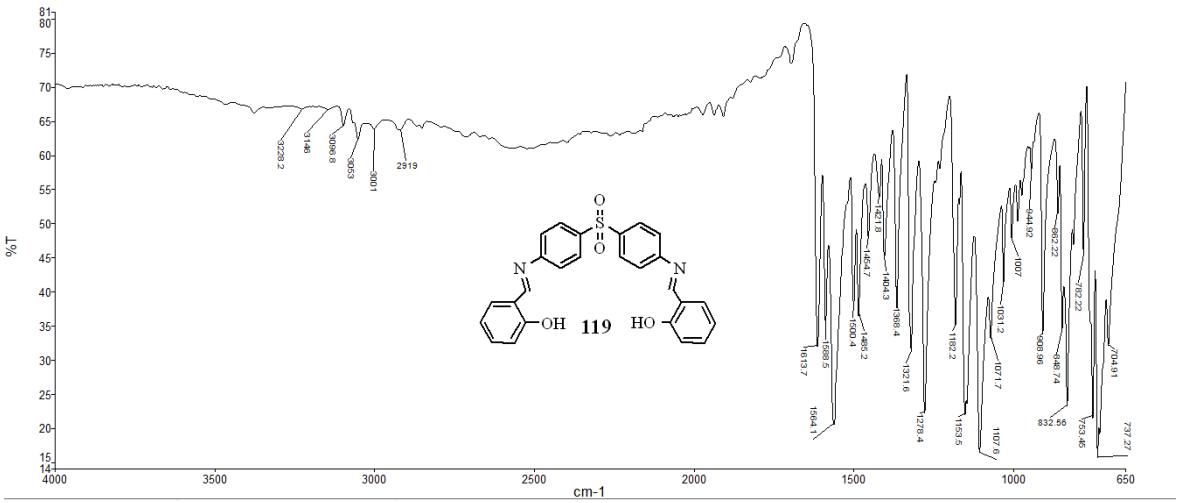


Ek-15c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) 118'in ^{13}C-NMR Spektrumu



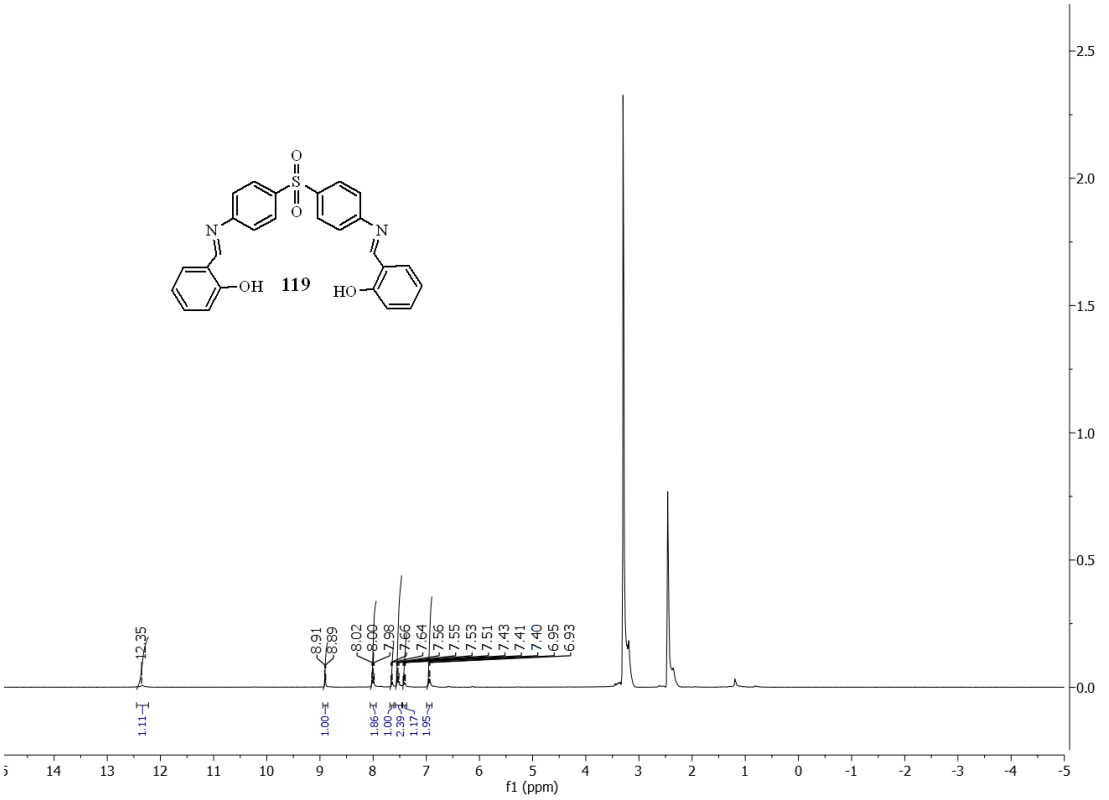
118

Ek-15c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-benzilidenanilin) 118'in Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (165-40 ppm)

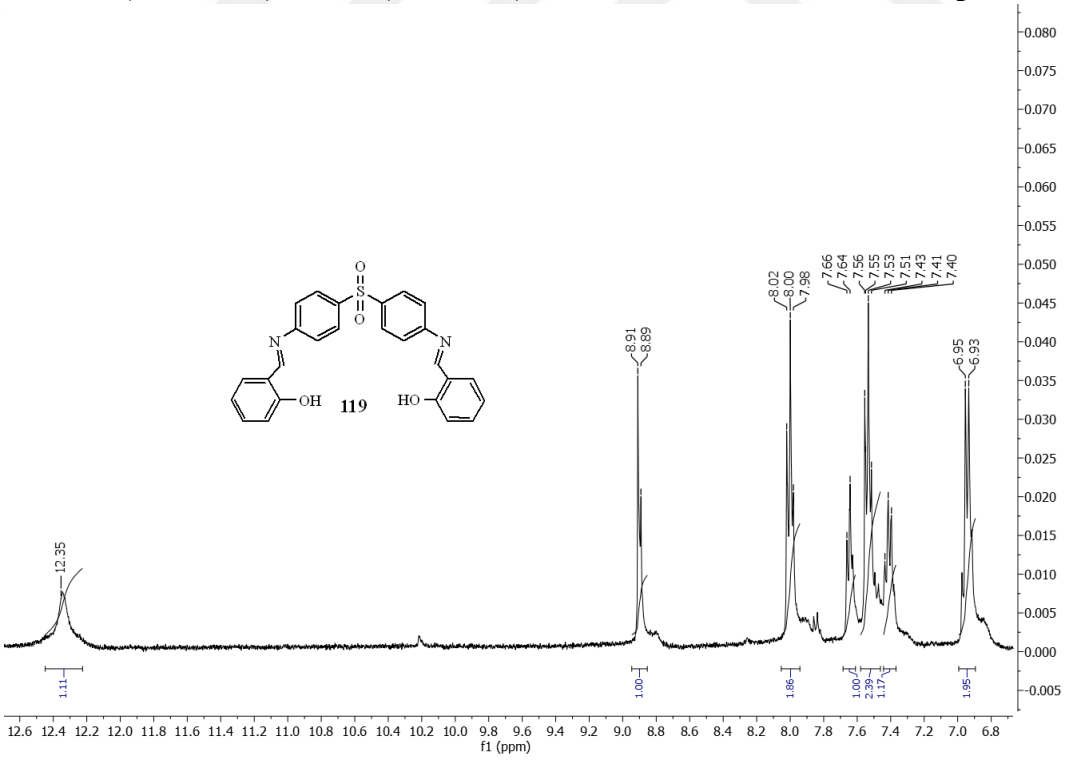


119

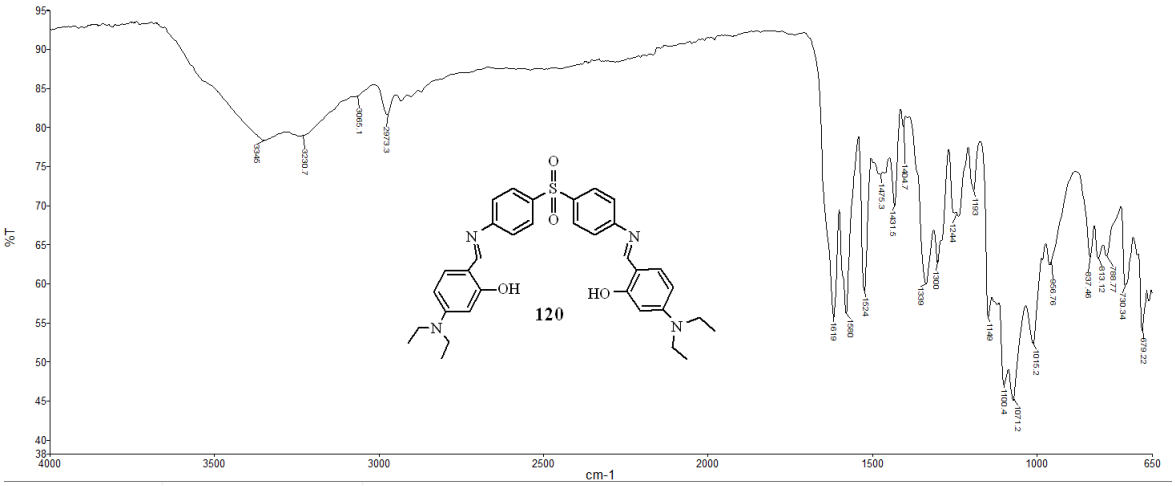
Ek-16a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Di(salisilden)difenilsülfon 119'un IR Spektrumu



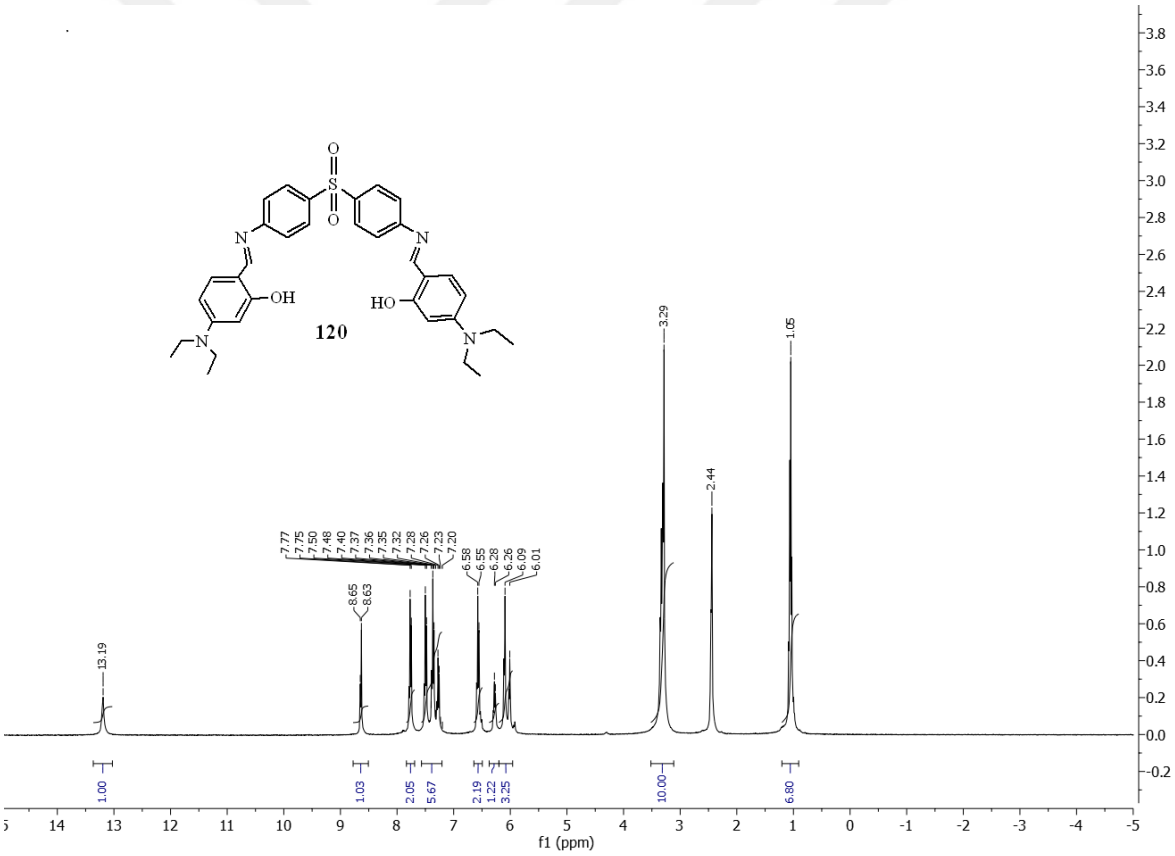
Ek-16b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Di(salisilden)difenilsülfon 119'un ^{1}H-NMR Spektrumu



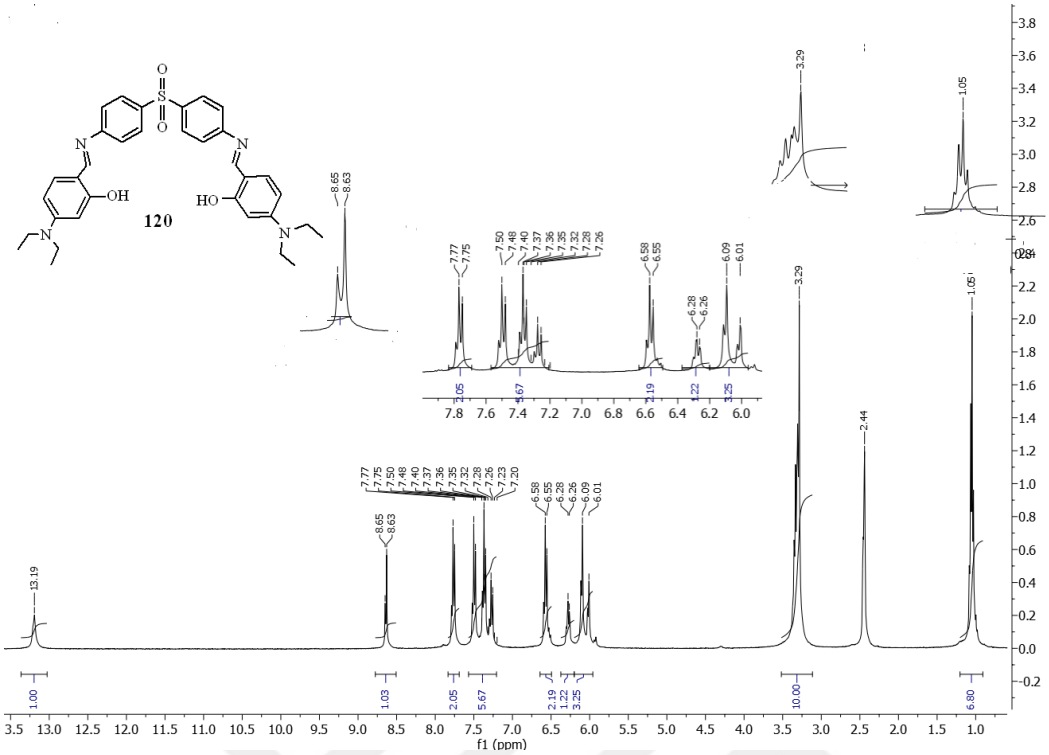
Ek-16b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Di(salisilden)difenilsülfon 119'un Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (12,60-6,80 ppm)



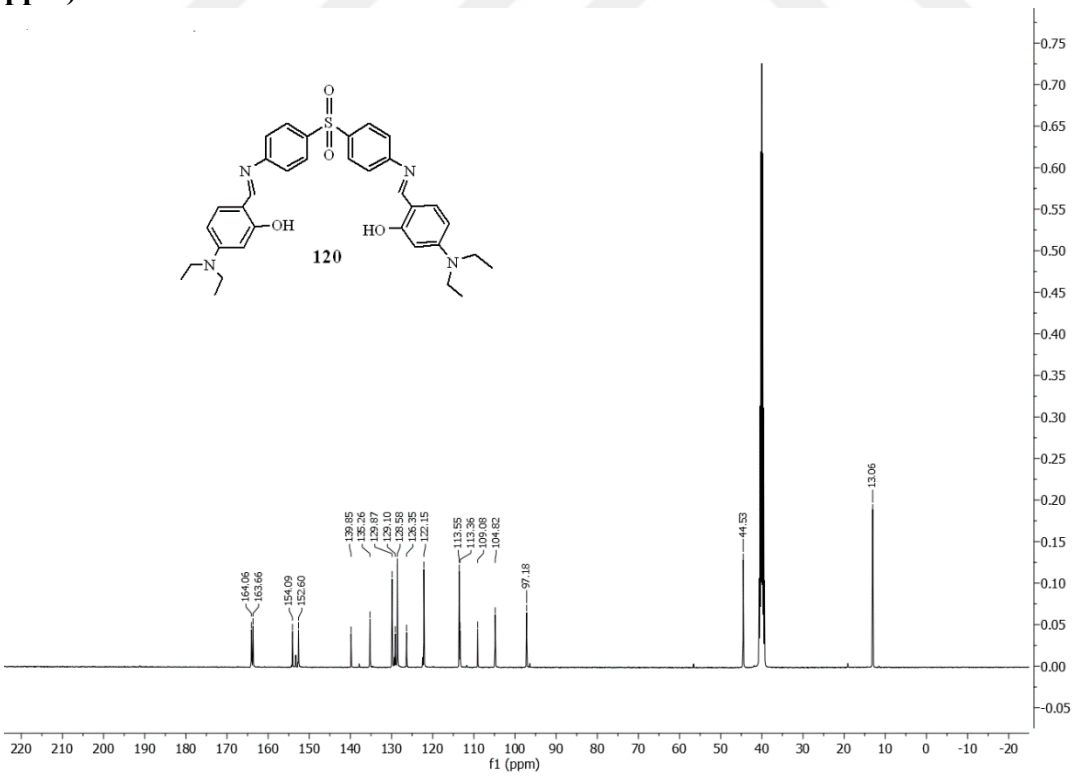
Ek-17a. 6,6'-((1E,Z,1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin IR Spektrumu



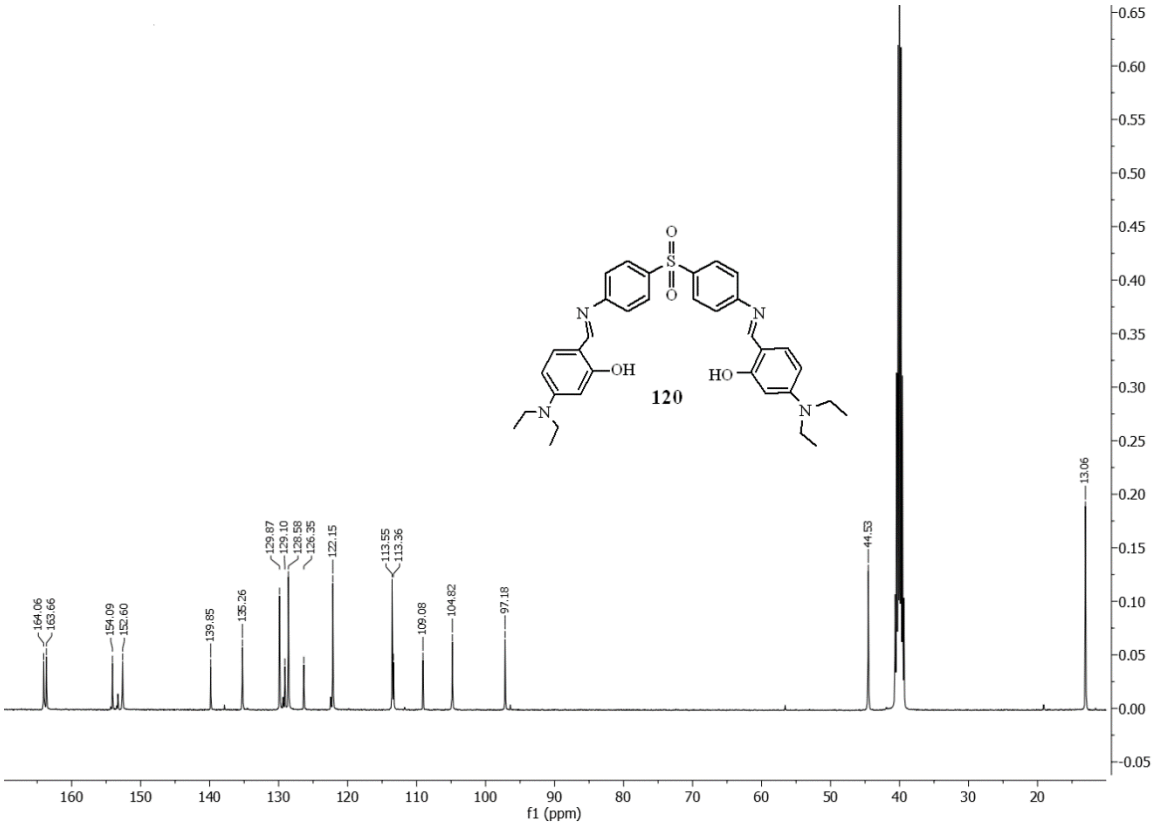
Ek-17b. 6,6'-((1E,Z,1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



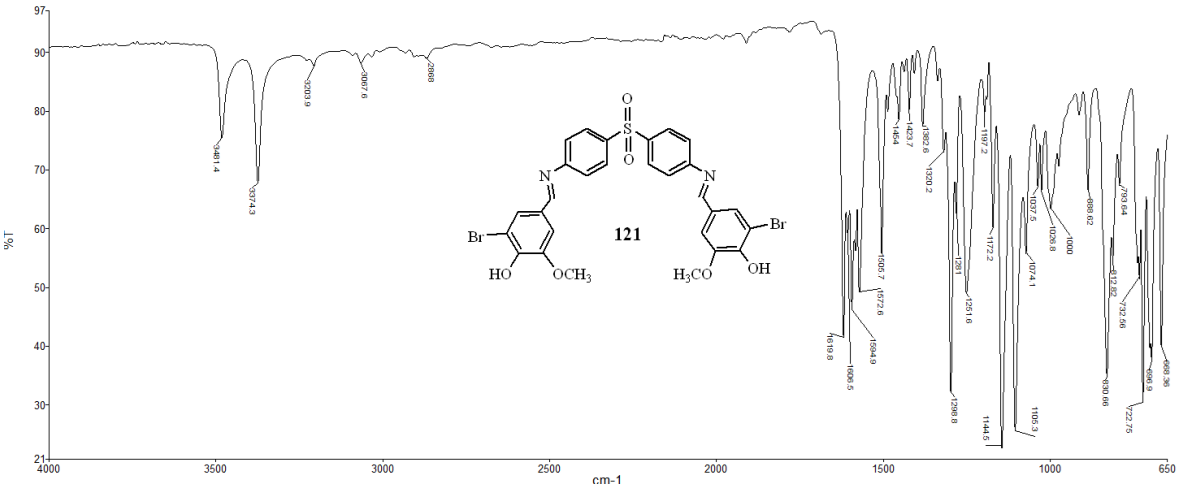
Ek-17b'. 6,6'-((1E,Z,1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (3,50-1,0 ppm)



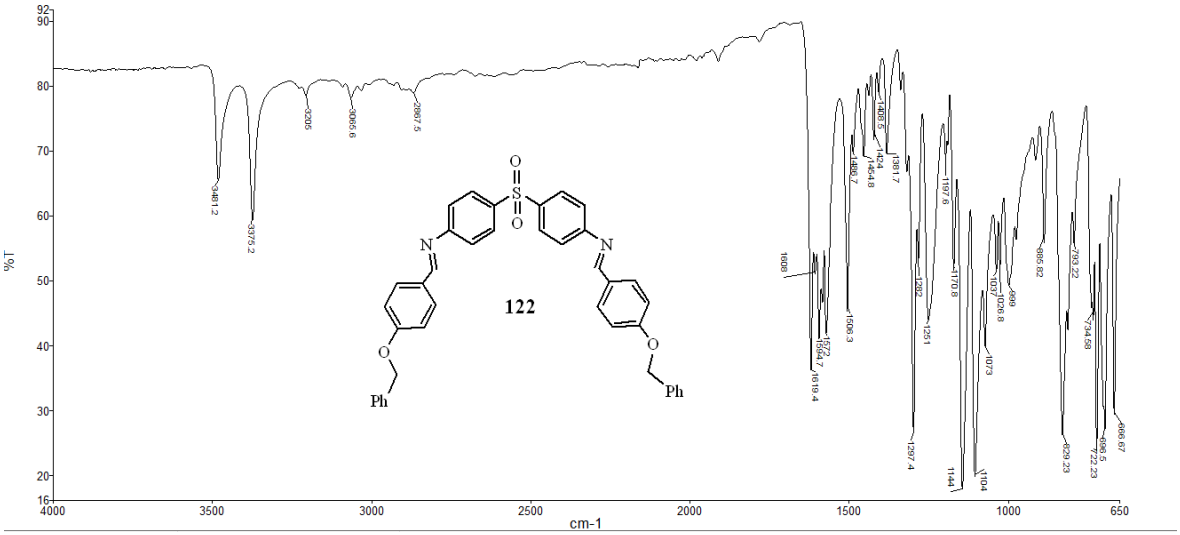
Ek-17c. 6,6'-((1E,Z, 1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



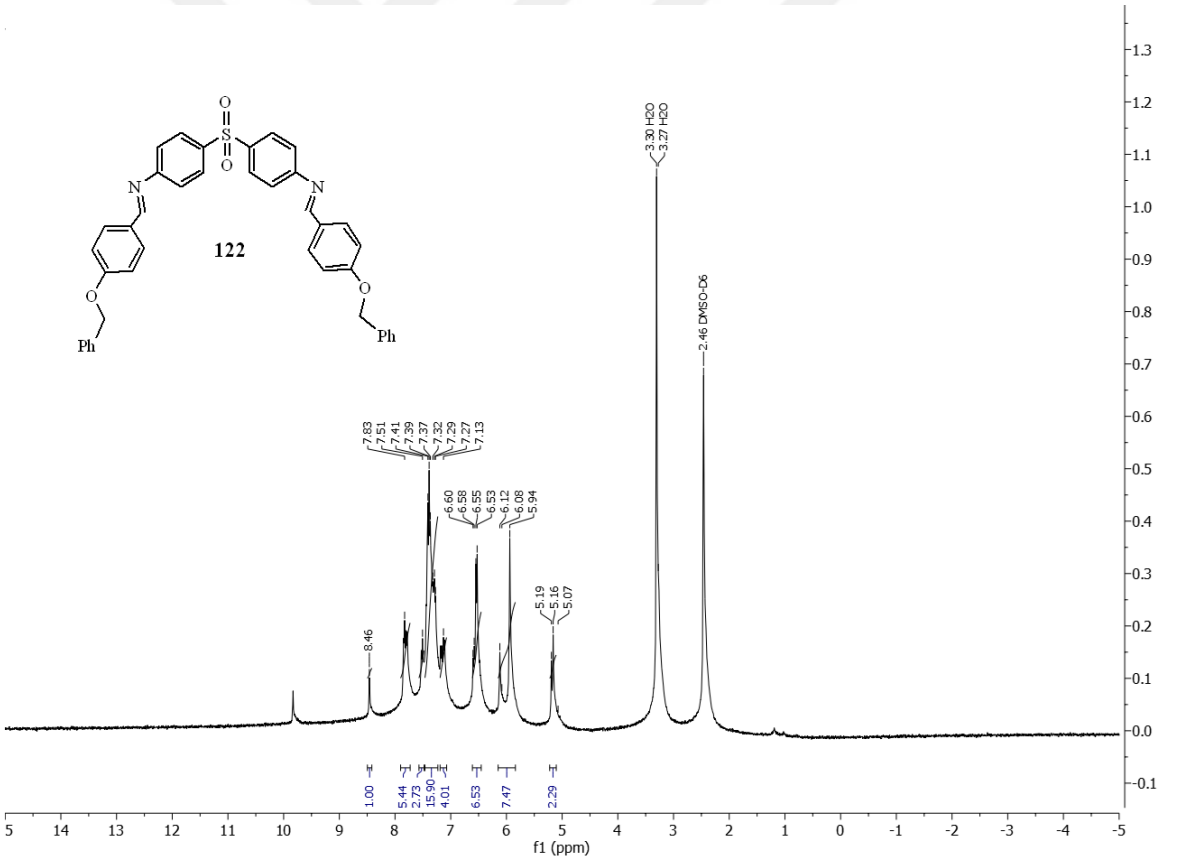
Ek-17c'. 6,6'-((1E,Z, 1'E,Z)-((Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(azan-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(3-(dietilamino)fenol) 120'nin Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (164,06-13,06 ppm)



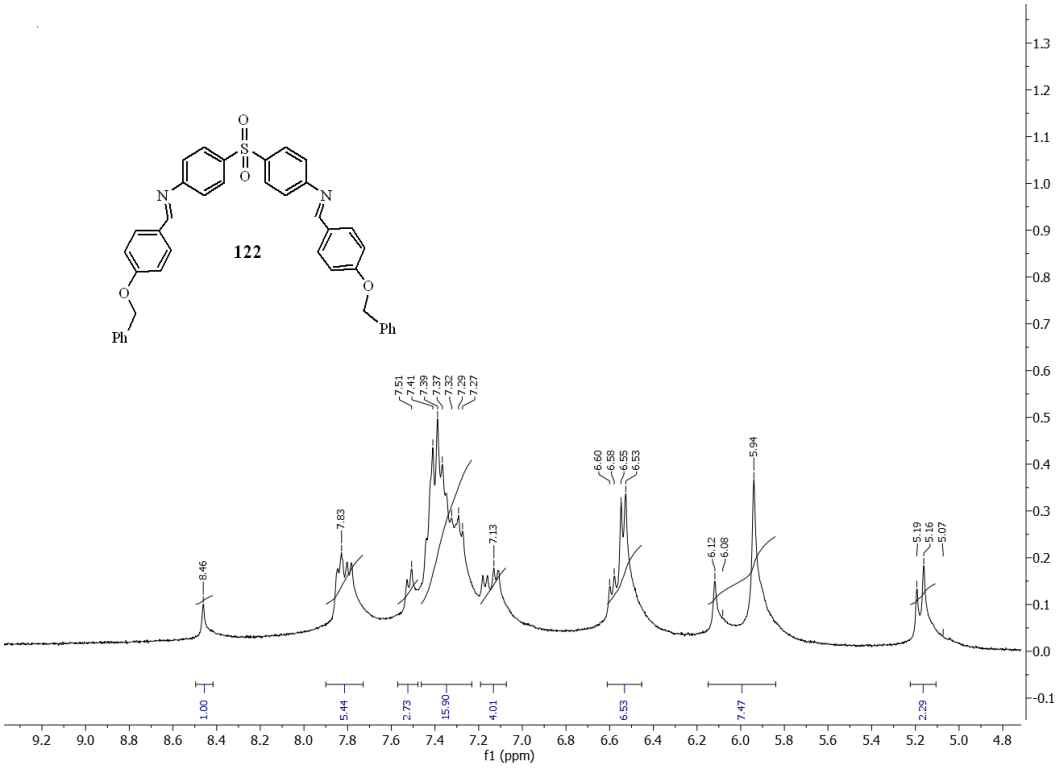
Ek-18. 4,4'-(1E, 1'E)-(4,4'-Sülfonilbis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden) bis(2-bromo-6-metoksifenol) 121'in IR Spektrumu



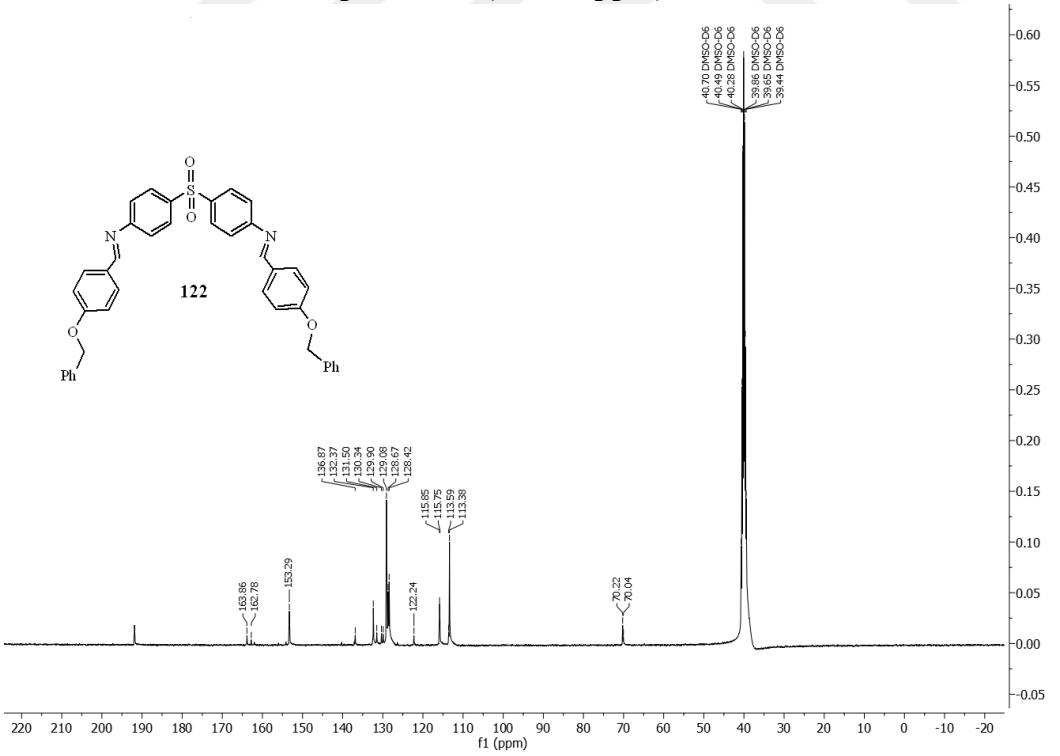
Ek-19a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin IR Spektrumu



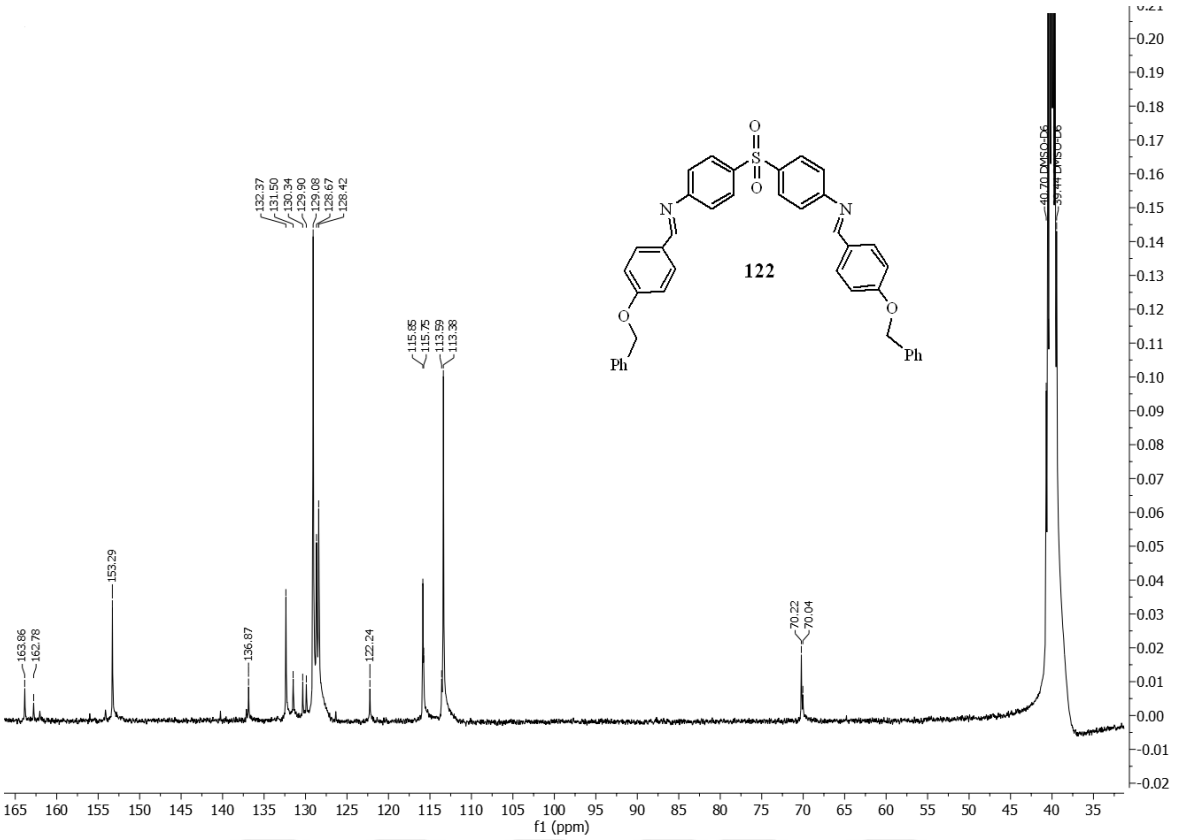
Ek-19b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



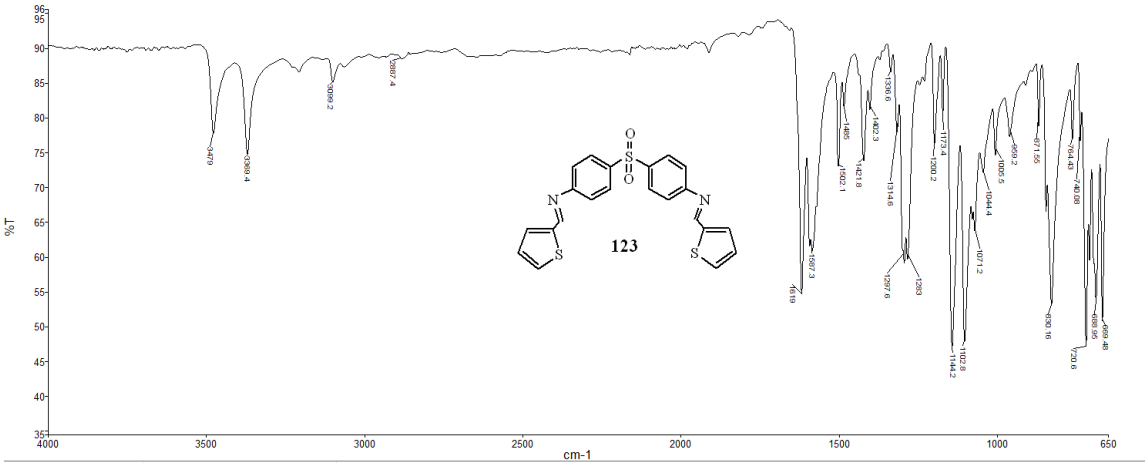
Ek-19b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (9,2-4,8 ppm)



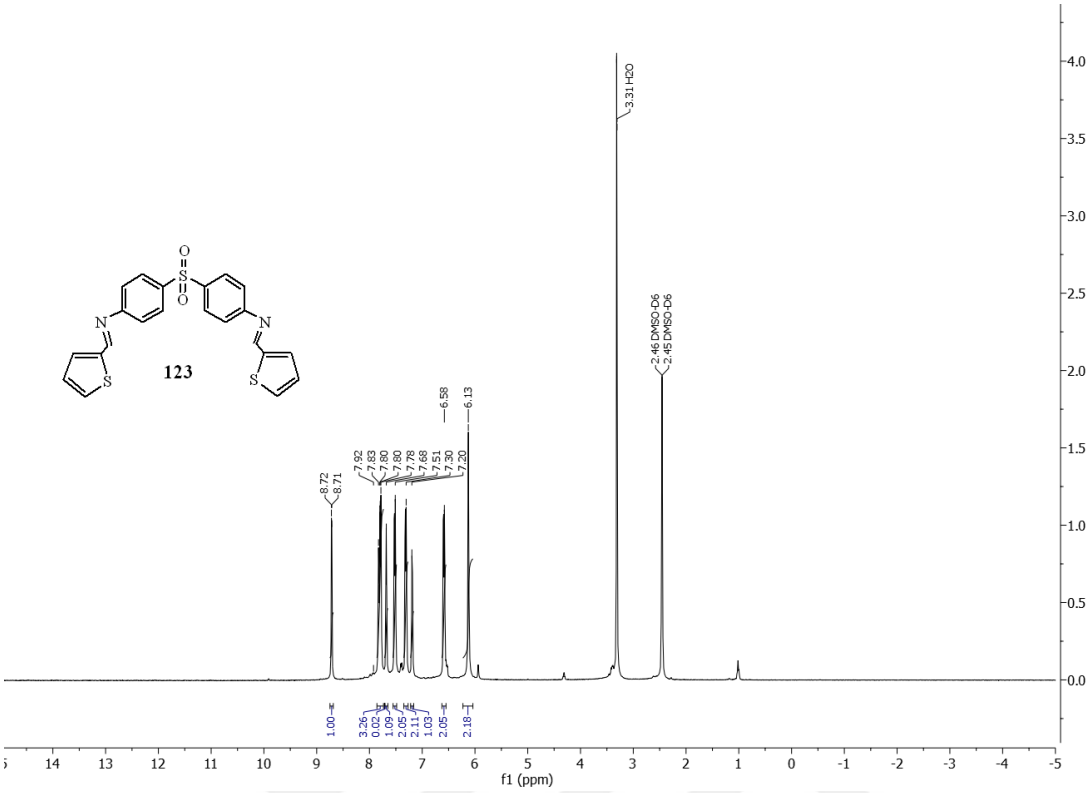
Ek-19c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



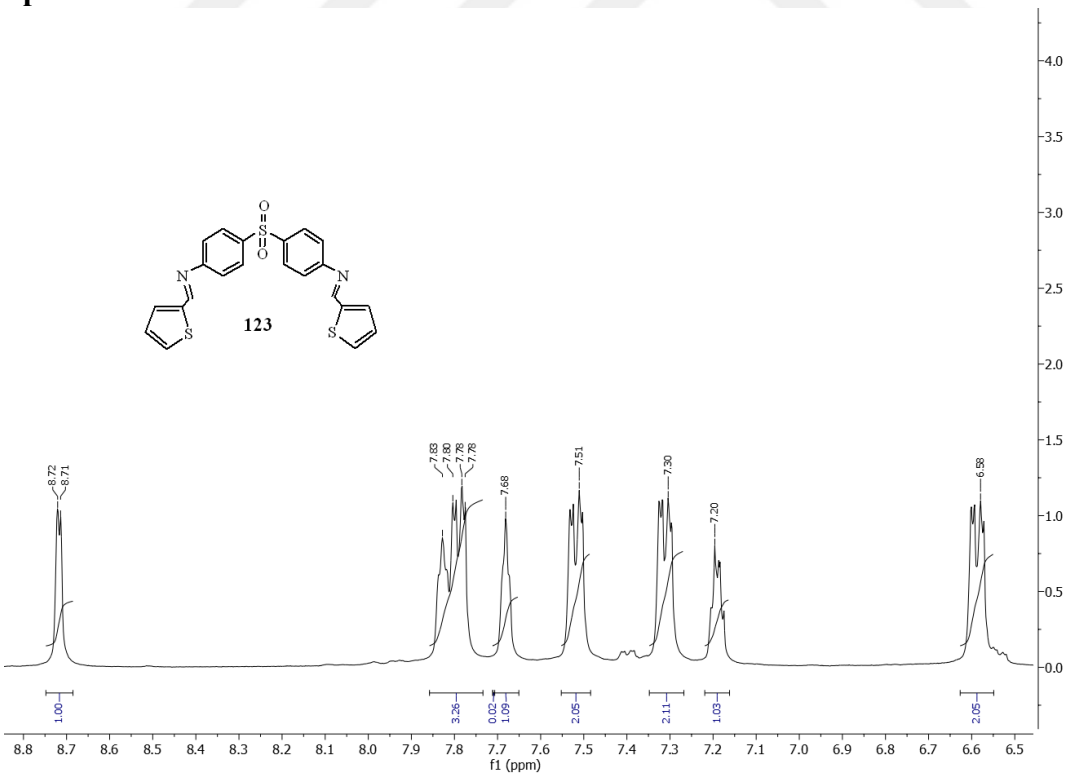
Ek-19c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-(4-benzeloksi)benzilidin)anilin 122'nin Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (165-40 ppm)



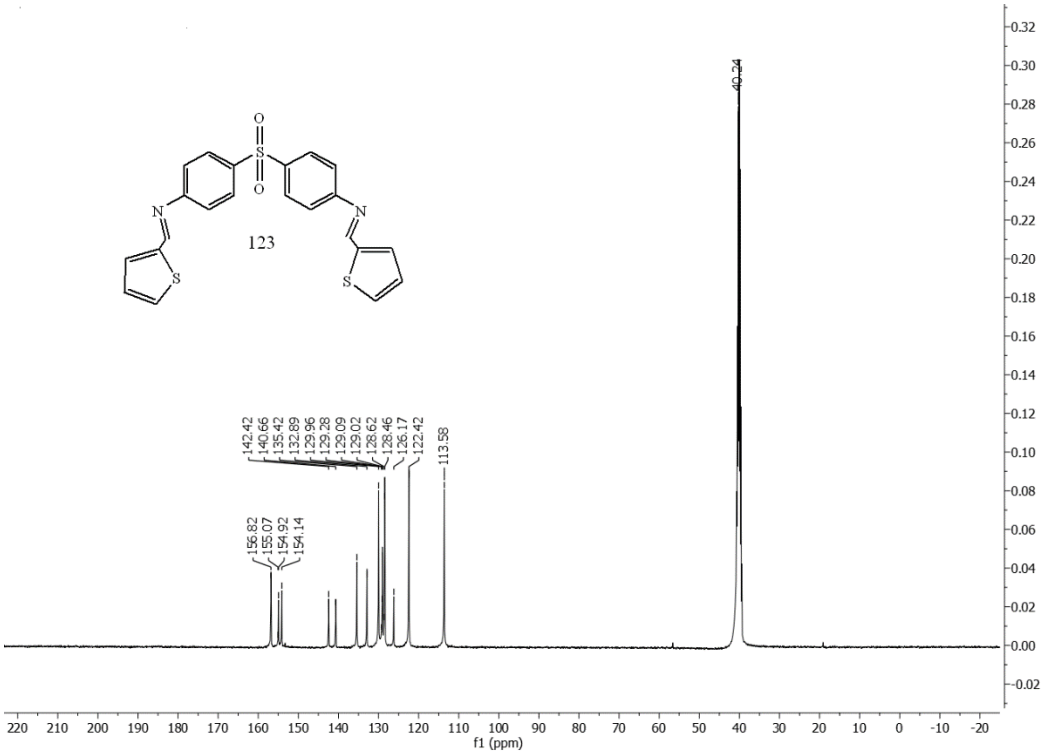
Ek-20a. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün IR Spektrumu



Ek-20b. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün ^{1}H-NMR Spektrumu



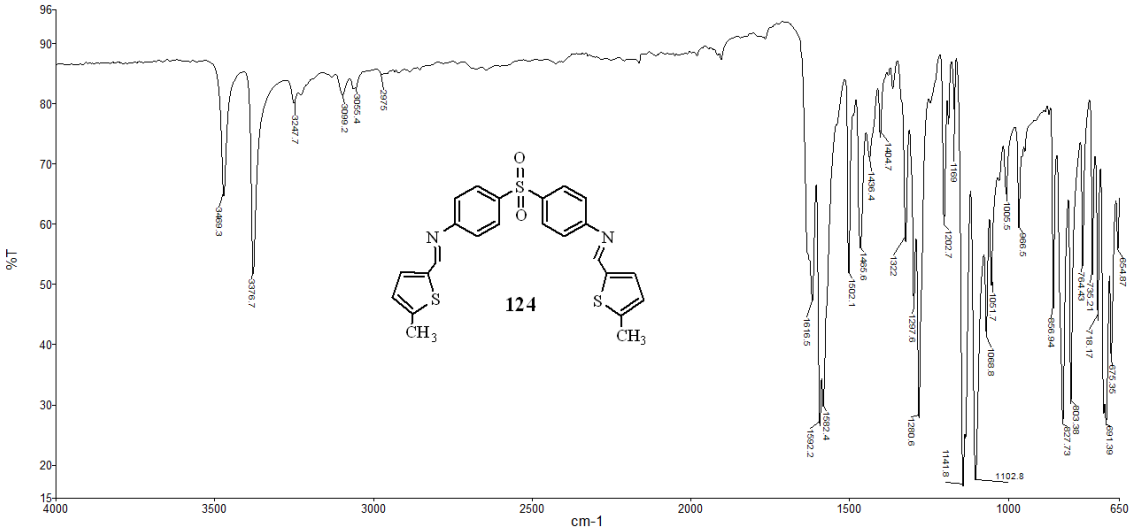
Ek-20b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (8,8-6,58 ppm)



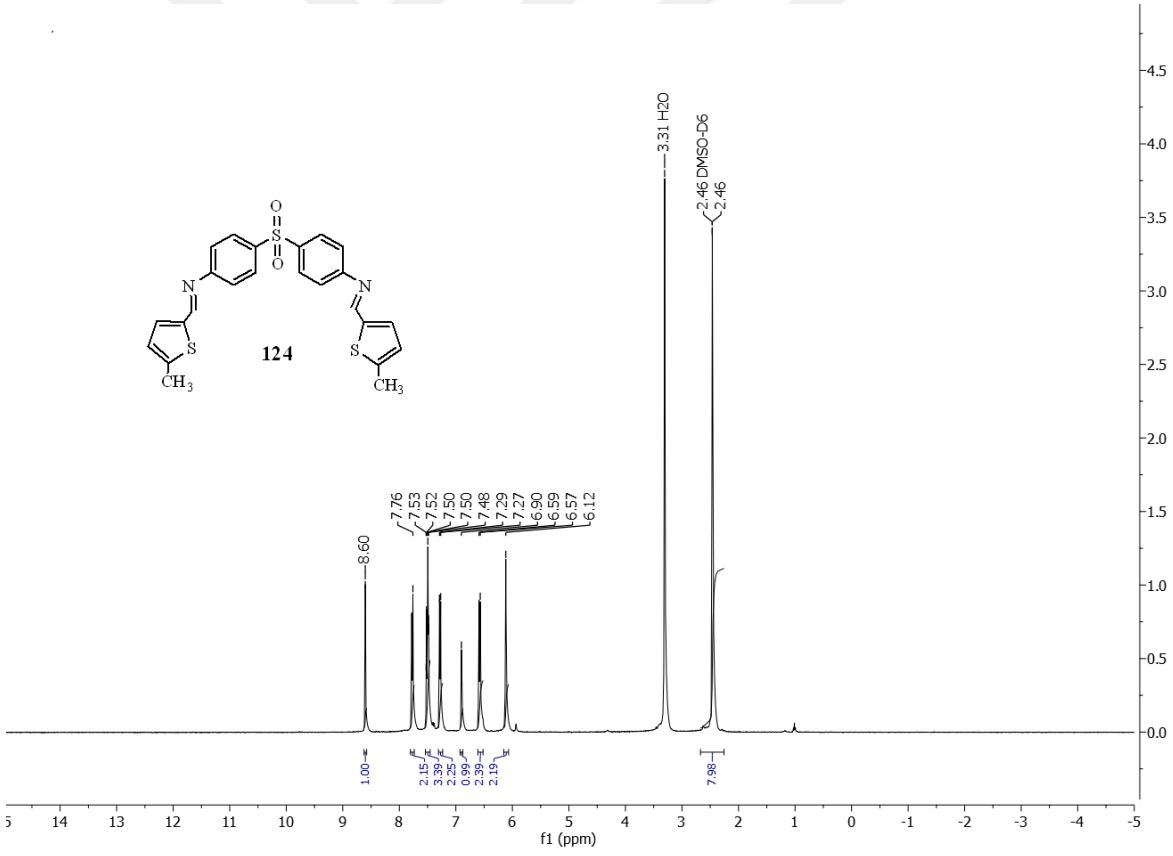
Ek-20c. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün ^{13}C-NMR Spektrumu



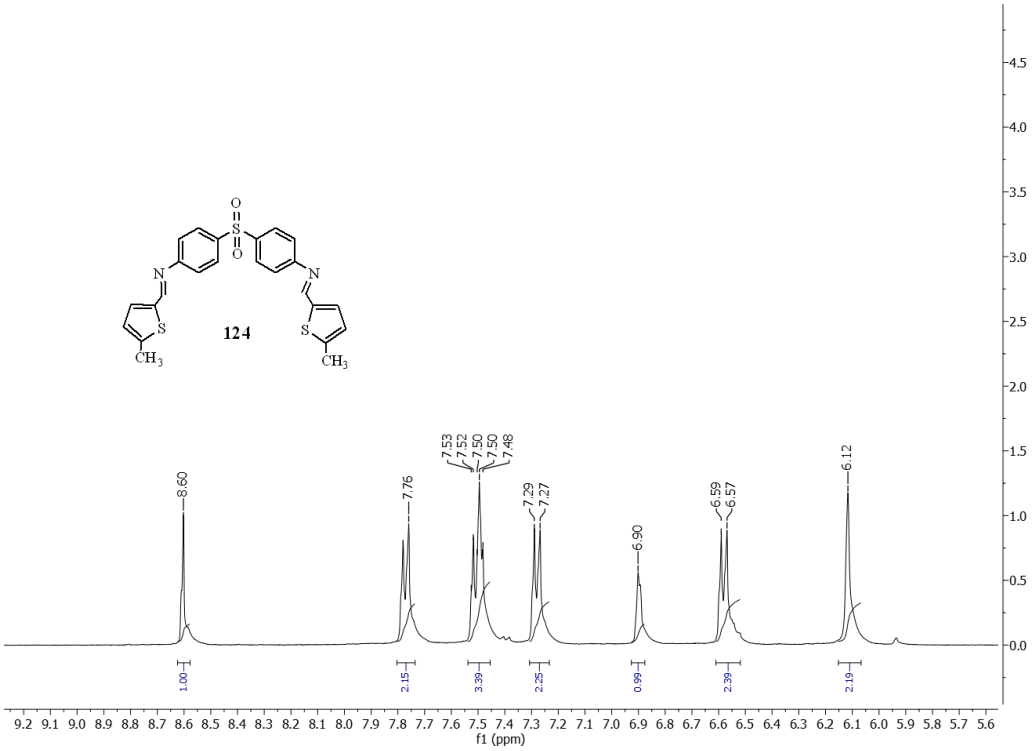
Ek-20c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-Sülfonilbis(N-tiyofen-2-ilmetilen)anilin) 123'ün Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (165-40 ppm)



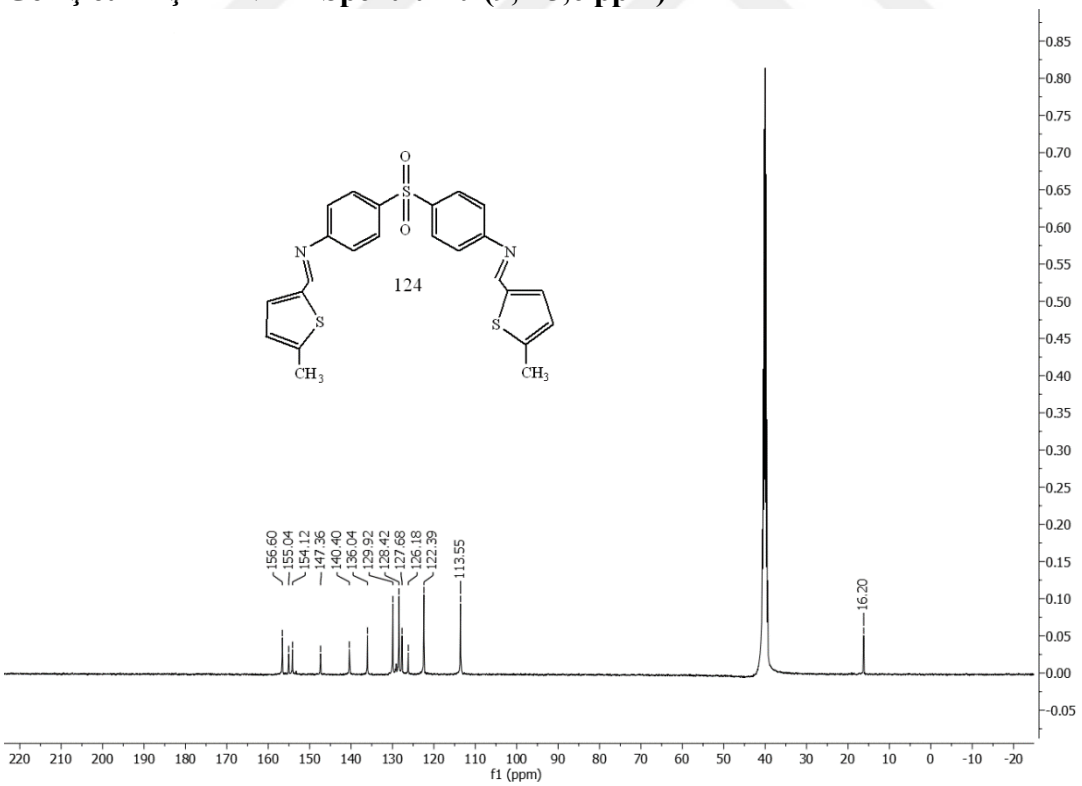
Ek-21a. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün IR Spektrumu



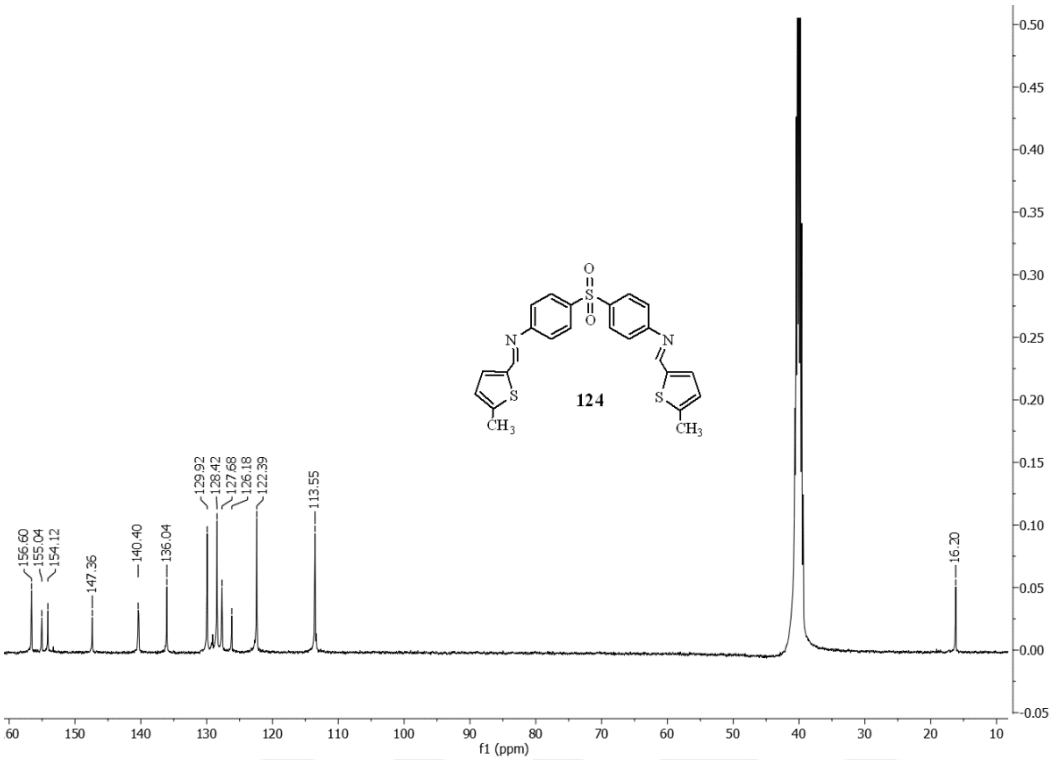
Ek-21b. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün ^{1}H-NMR Spektrumu



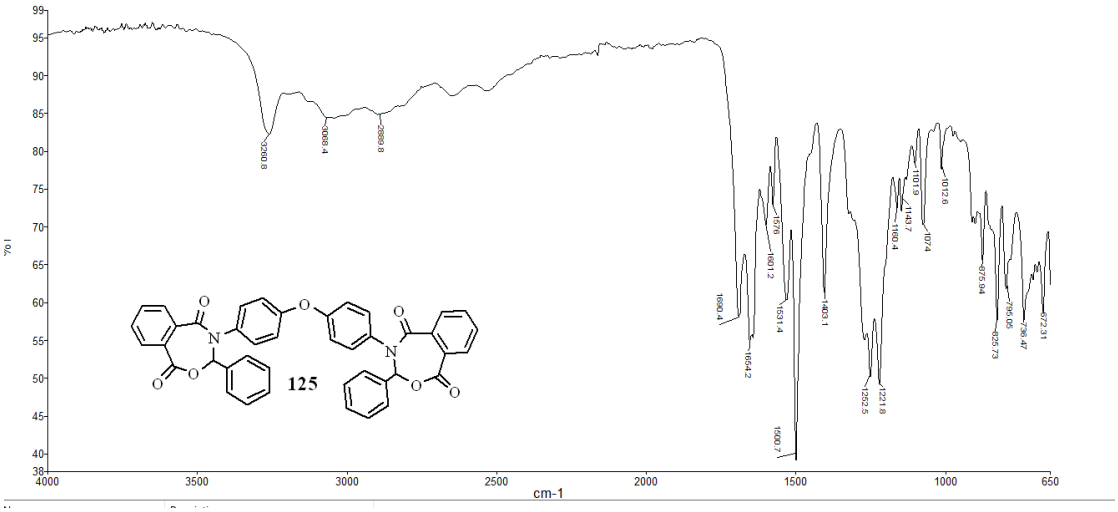
Ek-21b'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (9,2-5,6 ppm)



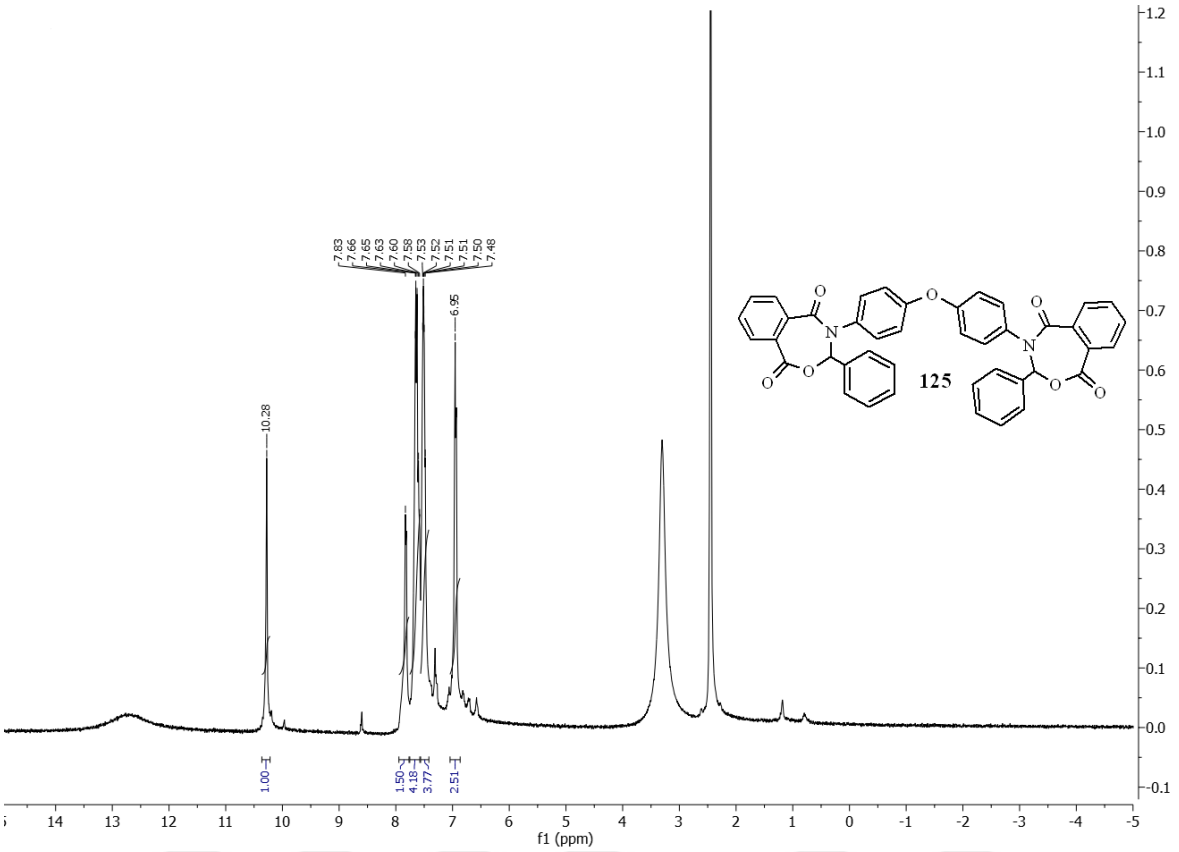
Ek-21c. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün ^{13}C-NMR Spektrumu



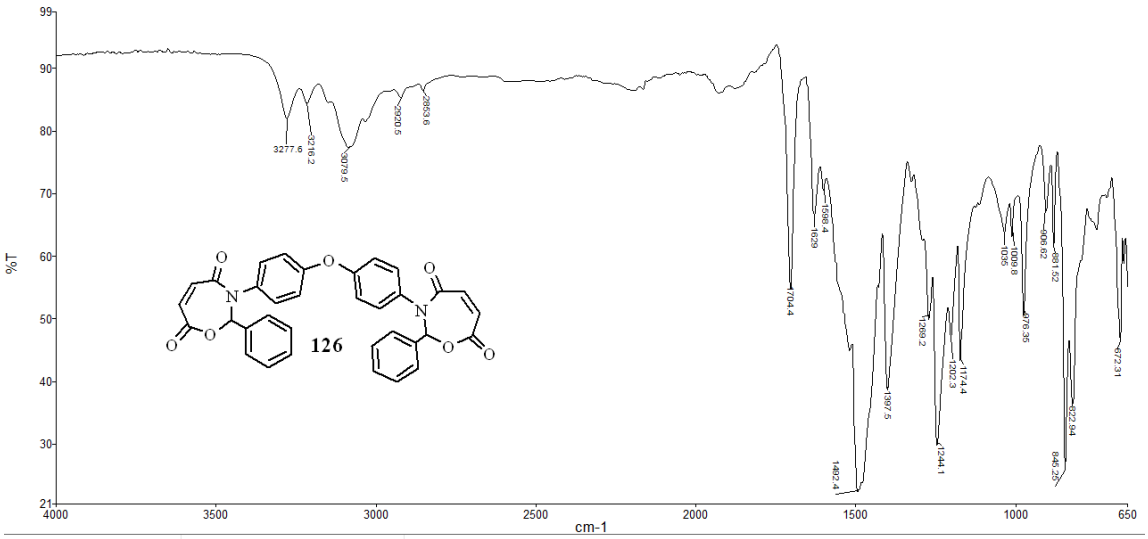
Ek-21c'. (E,Z, E',Z')-4,4'-(Sülfonilbis(N-(5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin) 124'ün Genişletilmiş ^{13}C-NMR Spektrumu (60-10 ppm)



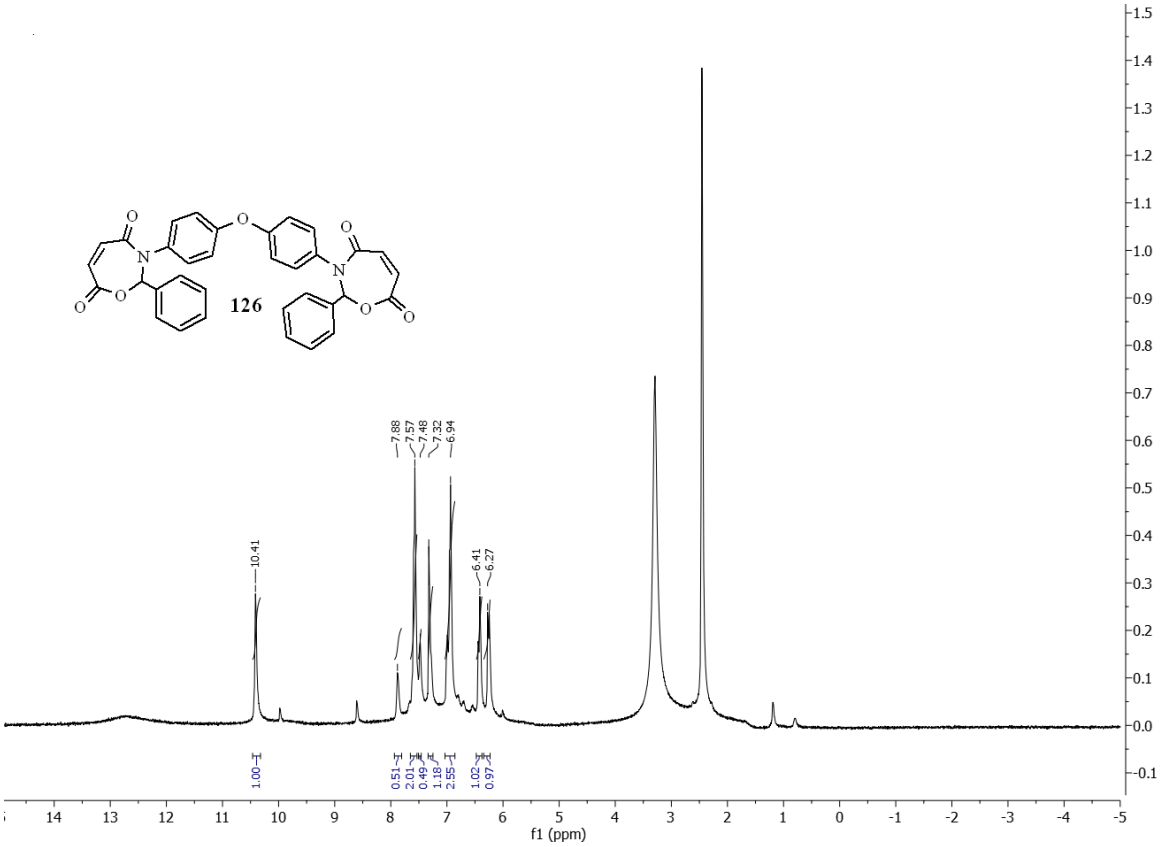
Ek-22a. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-fenil-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 125'in IR Spektrumu



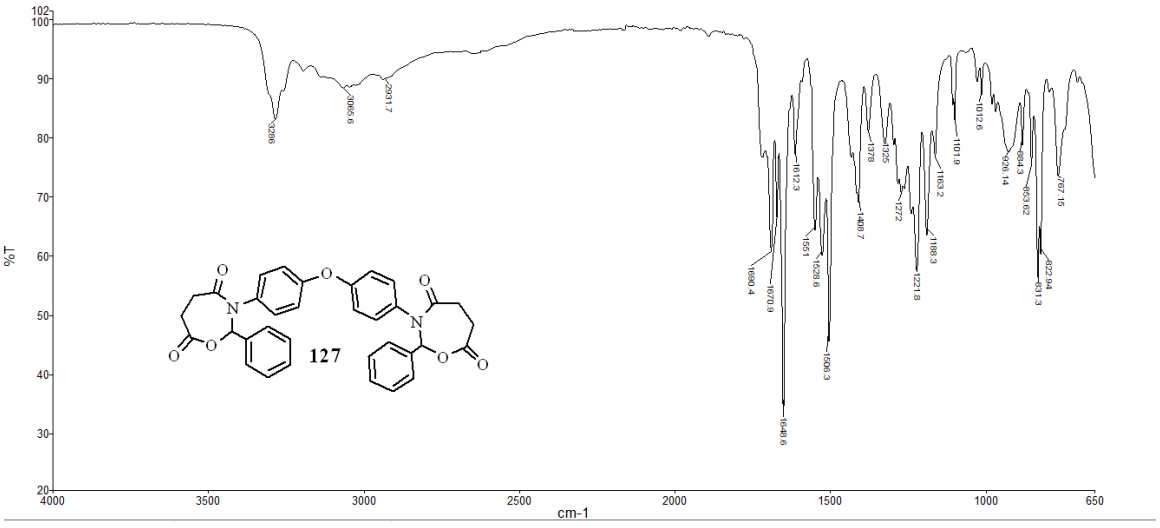
Ek-22b. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-fenil-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 125'in ^{1}H-NMR Spektrumu



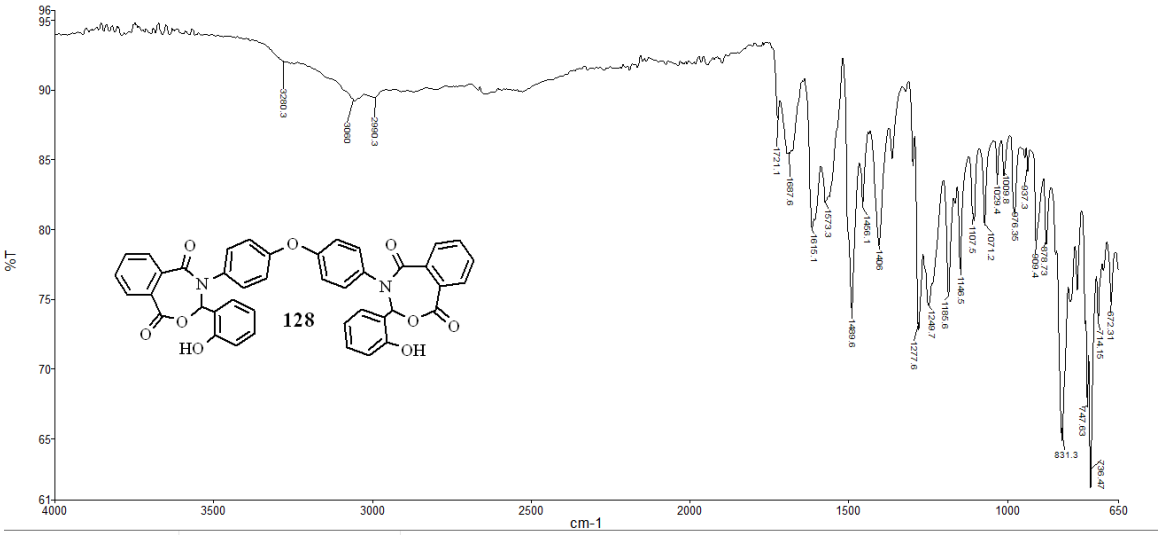
Ek-23a. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 126'nın IR Spektrumu



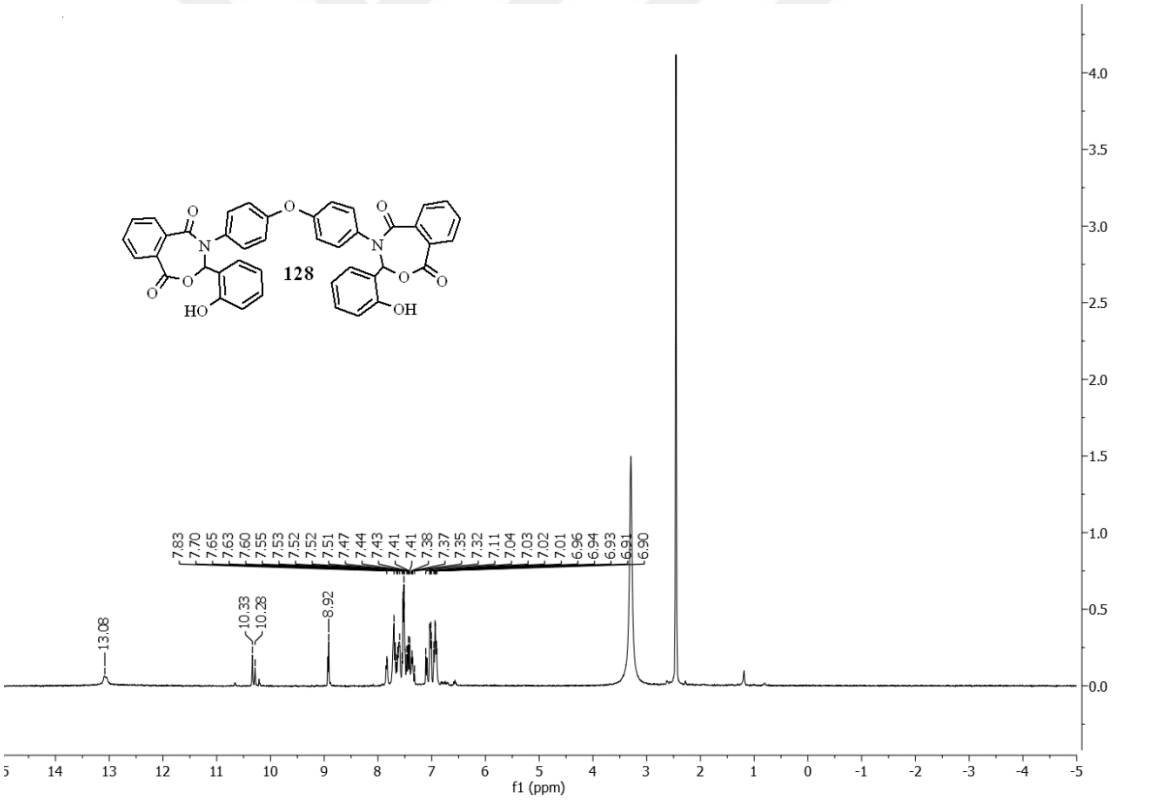
Ek-23b. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 126'nın ^{1}H-NMR Spektrumu



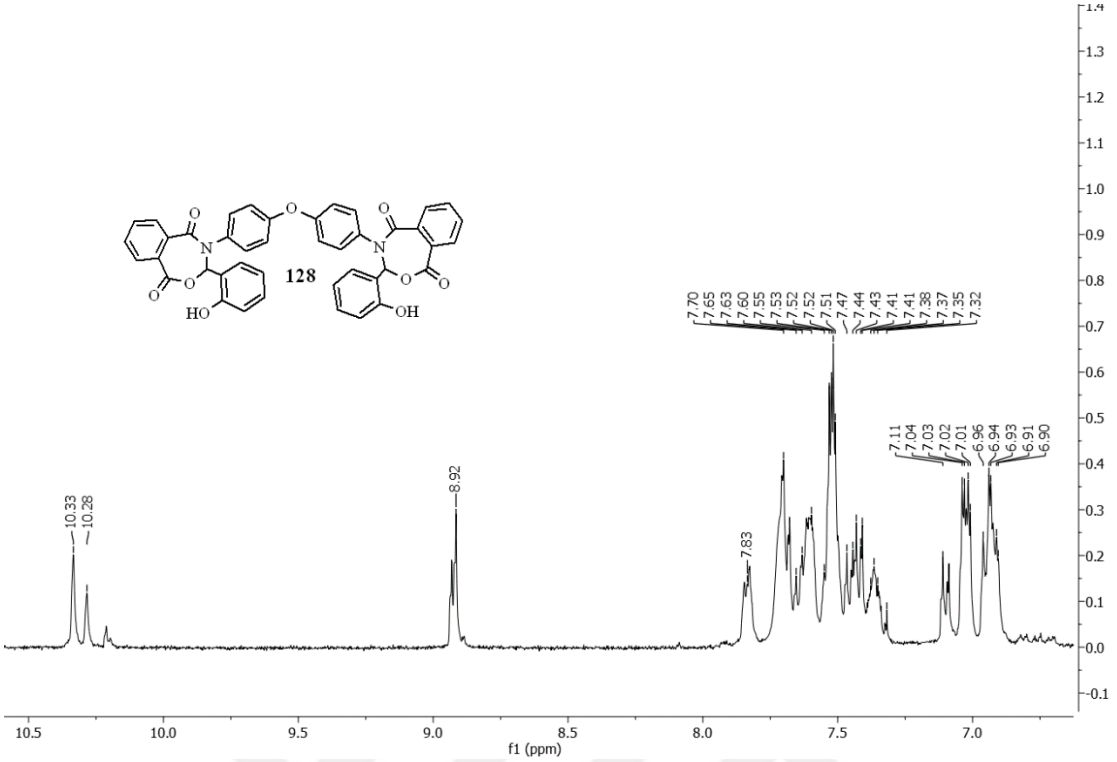
Ek-24. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-1,3-oksazepan-4,7-dien) 127'nin IR Spektrumu



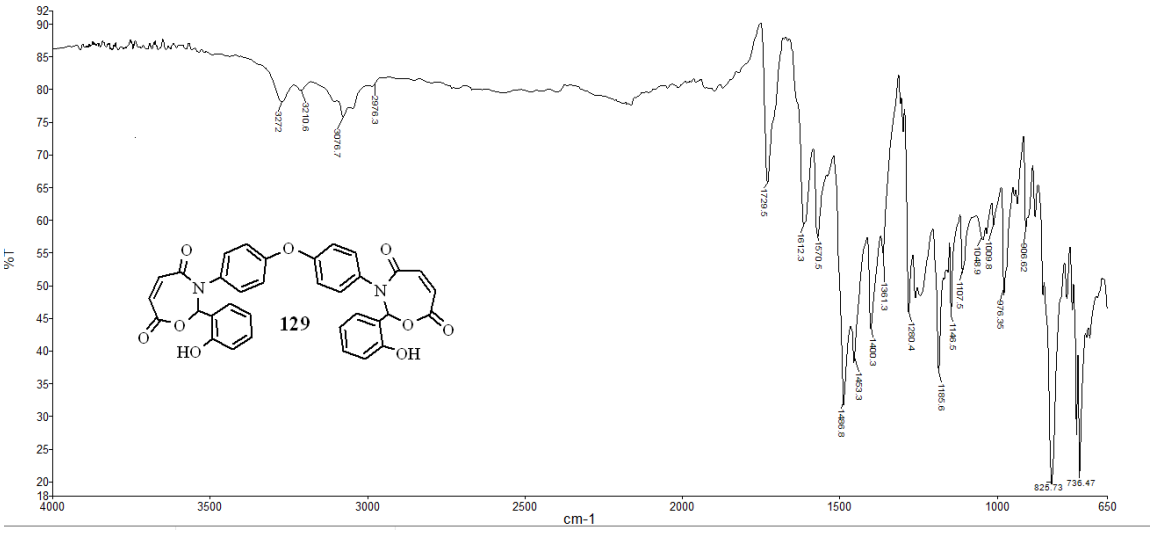
Ek-25a. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 128'in IR Spektrumu



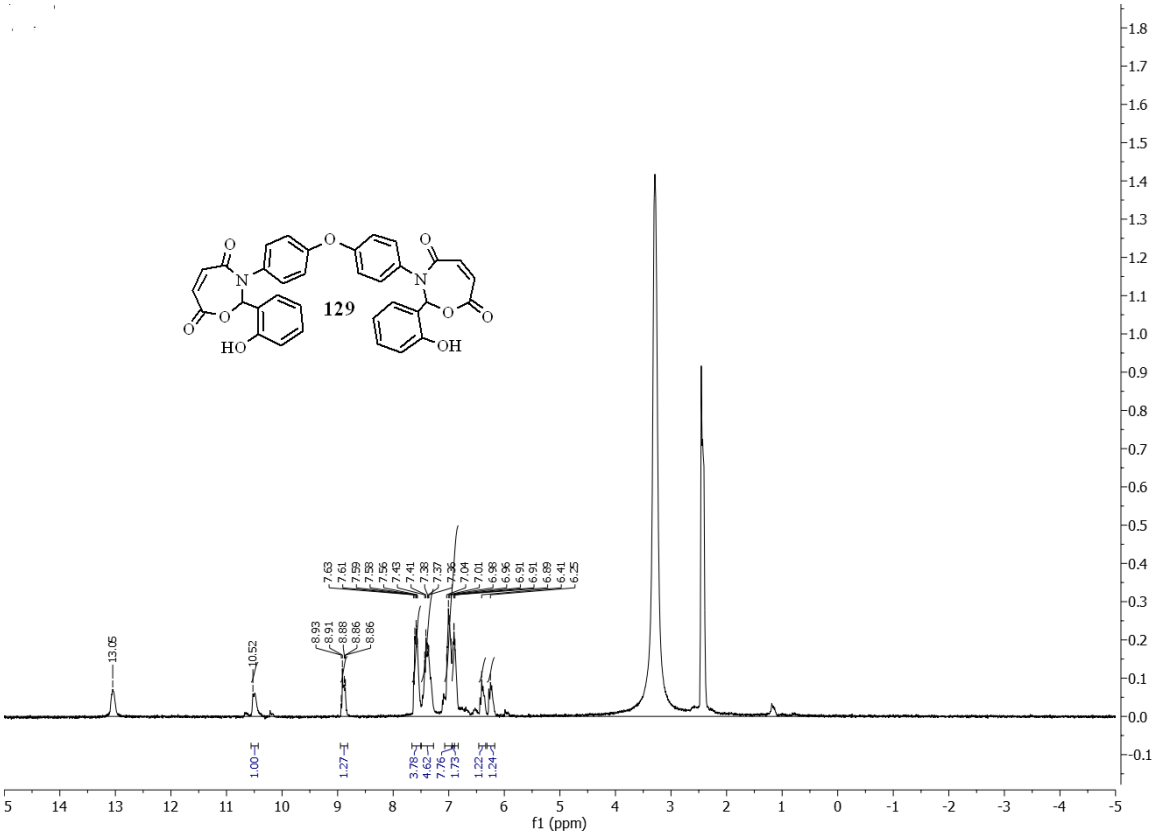
Ek-25b. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 128'in ^{1}H-NMR Spektrumu



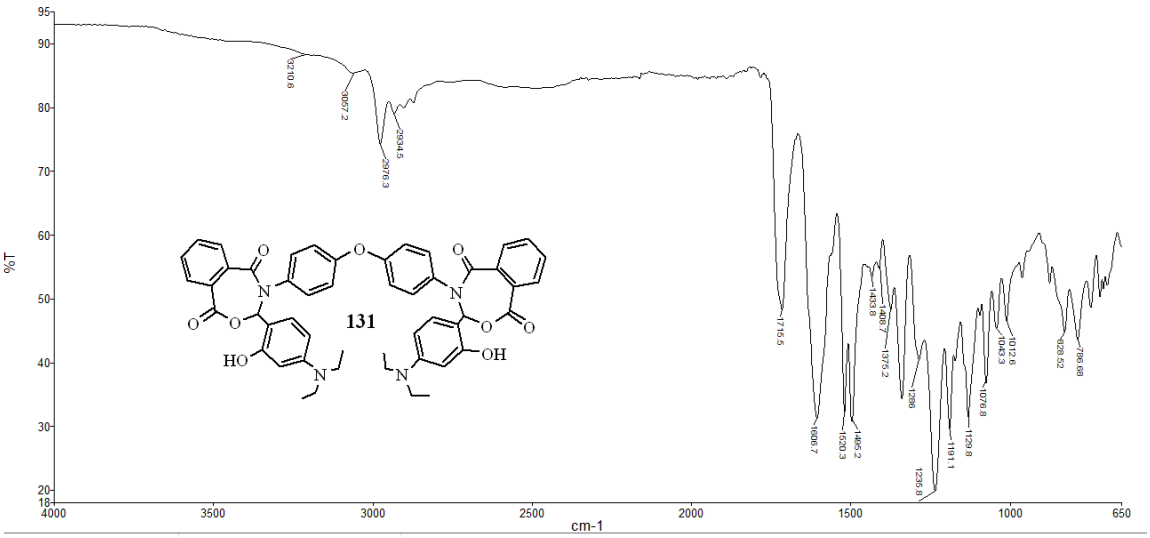
Ek-25b'. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 128'in Genişletilmiş ^{1}H-NMR Spektrumu (10,50-7,00 ppm)



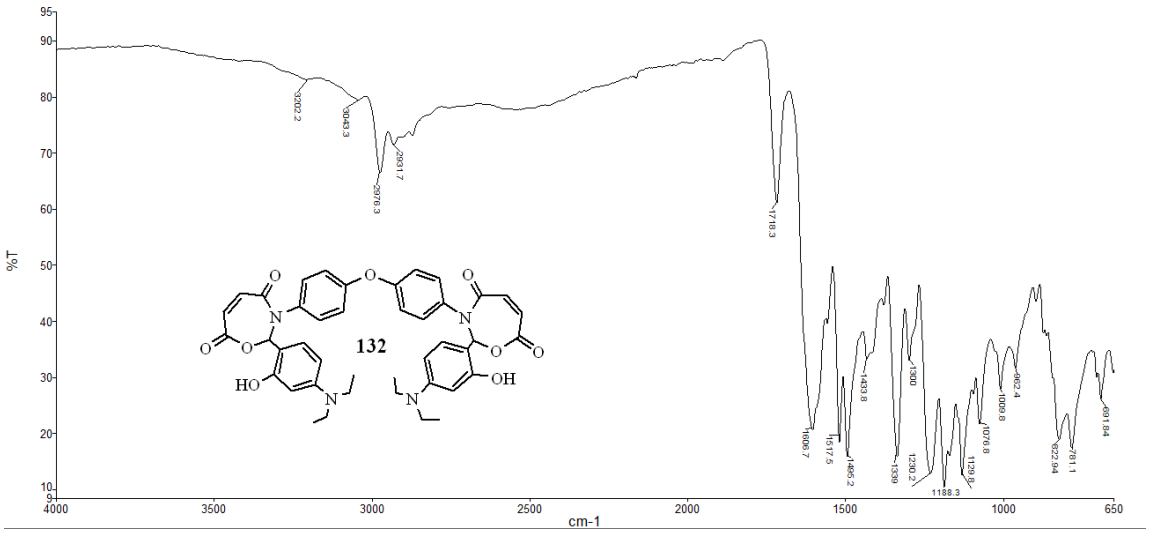
Ek-26a. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 129'un IR Spektrumu



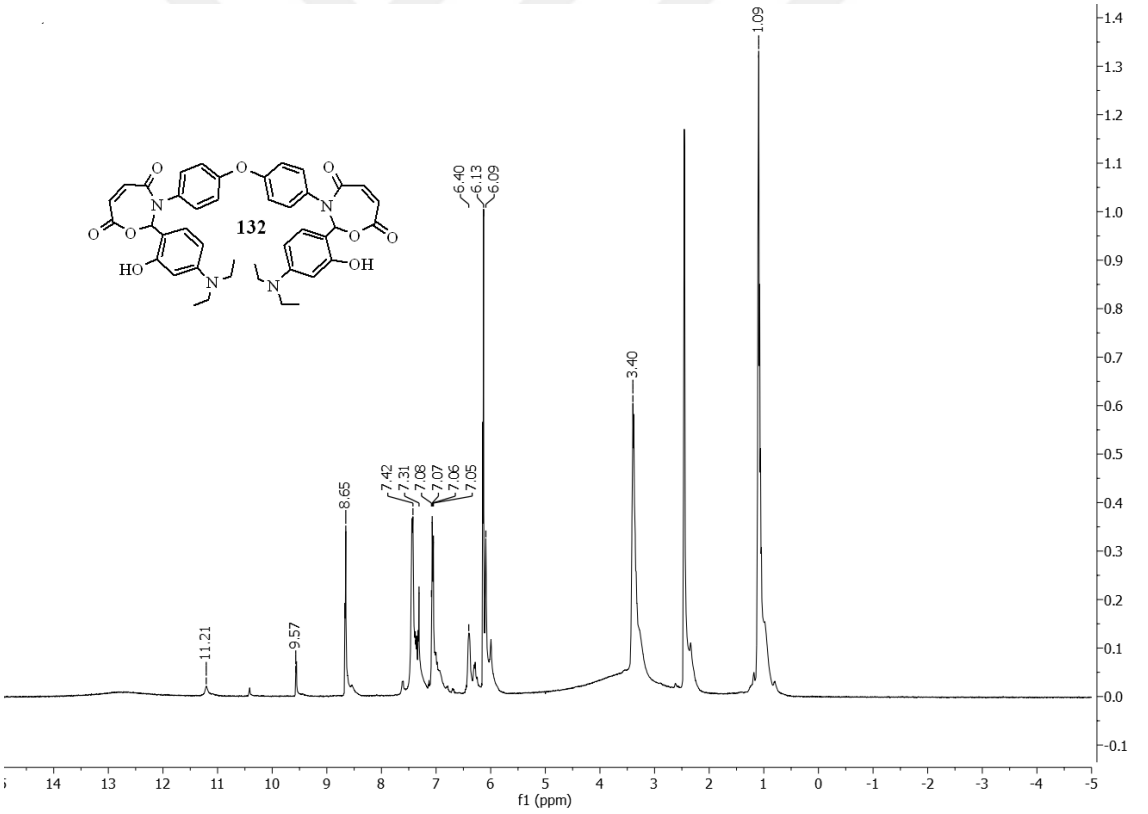
Ek-26b. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 129'un ^{1}H-NMR Spektrumu



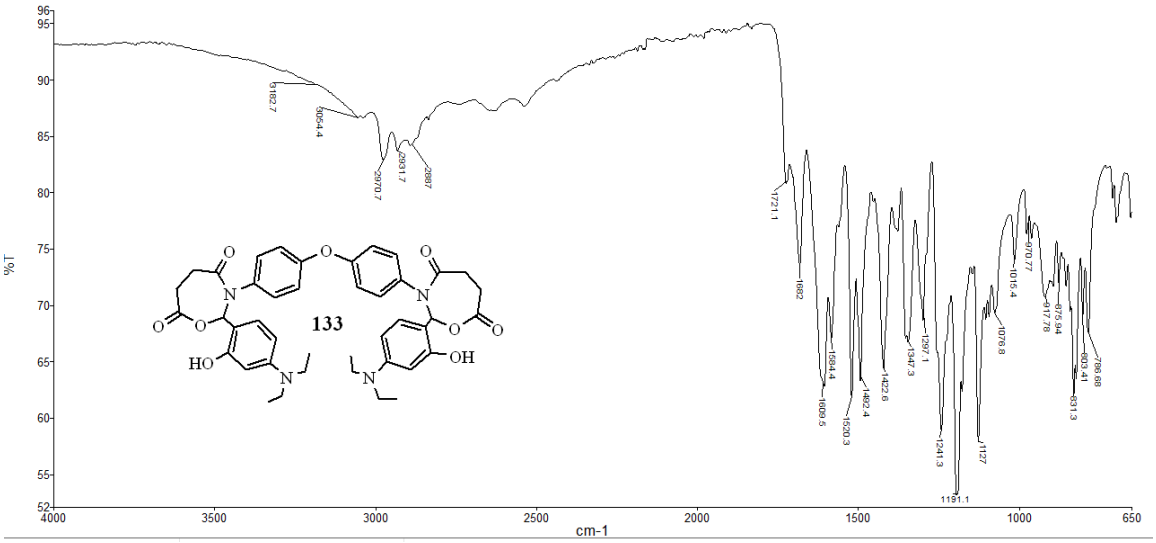
Ek-27. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e] [1,3]oksazepin-1,5-dien) 131'in IR Spektrumu



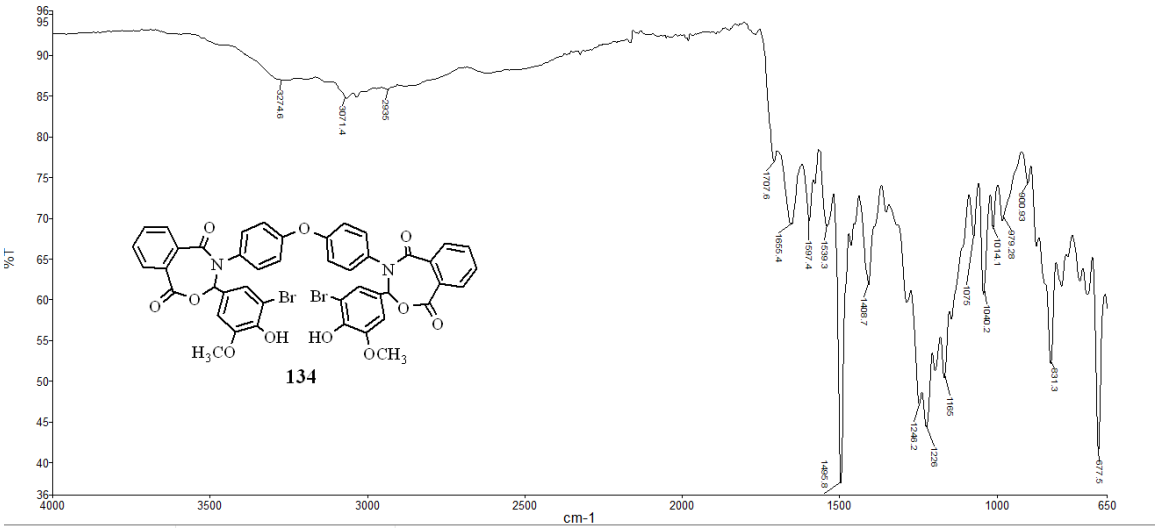
Ek-28a. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 132'nin IR Spektrumu



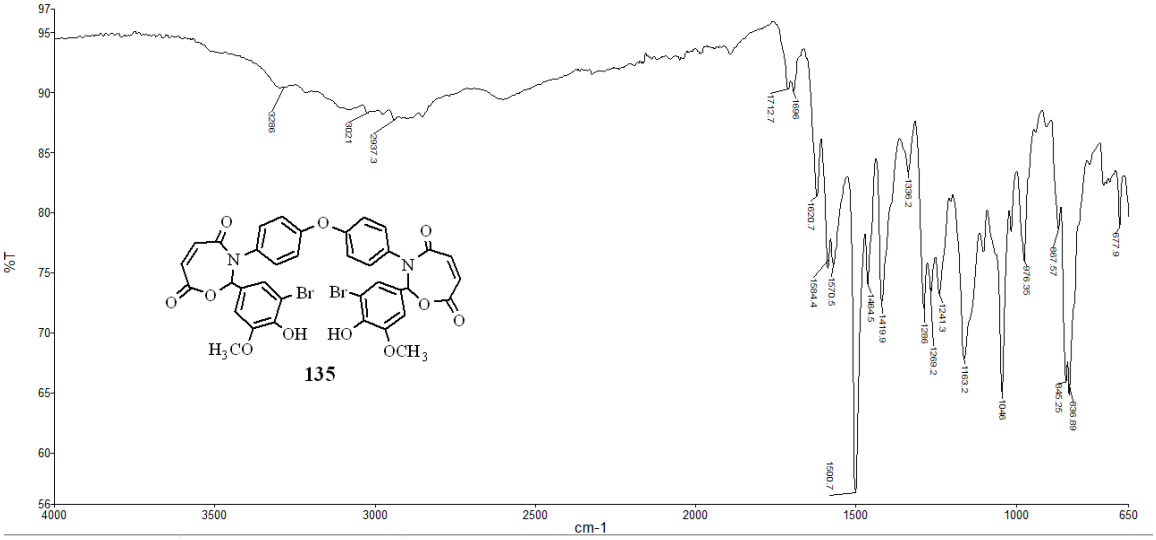
Ek-28b. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 132'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



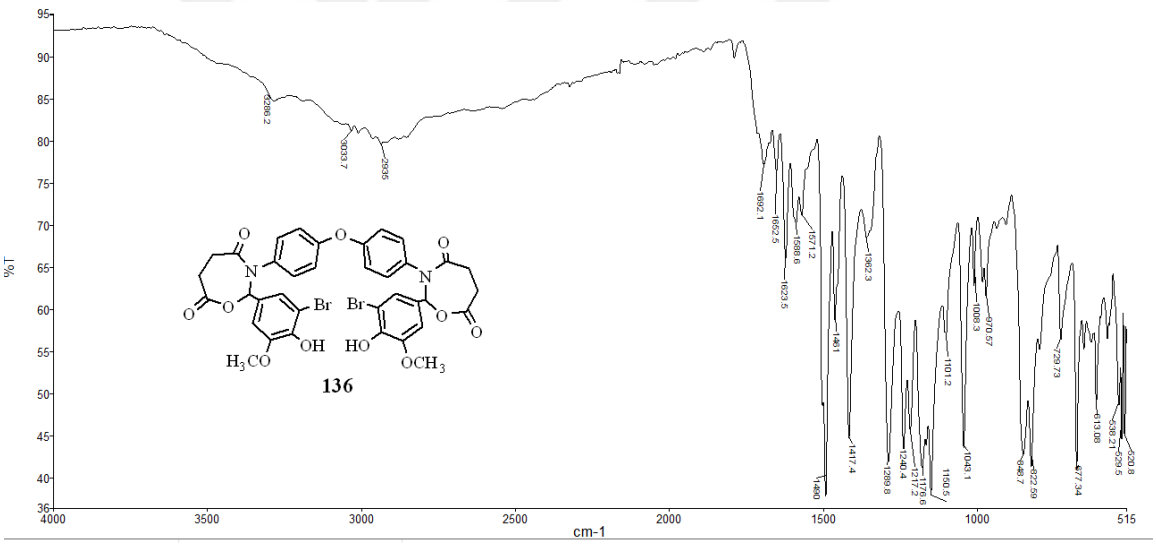
Ek-29. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-1,3-oksazepan-4,7-dien) 133'ün IR Spektrumu



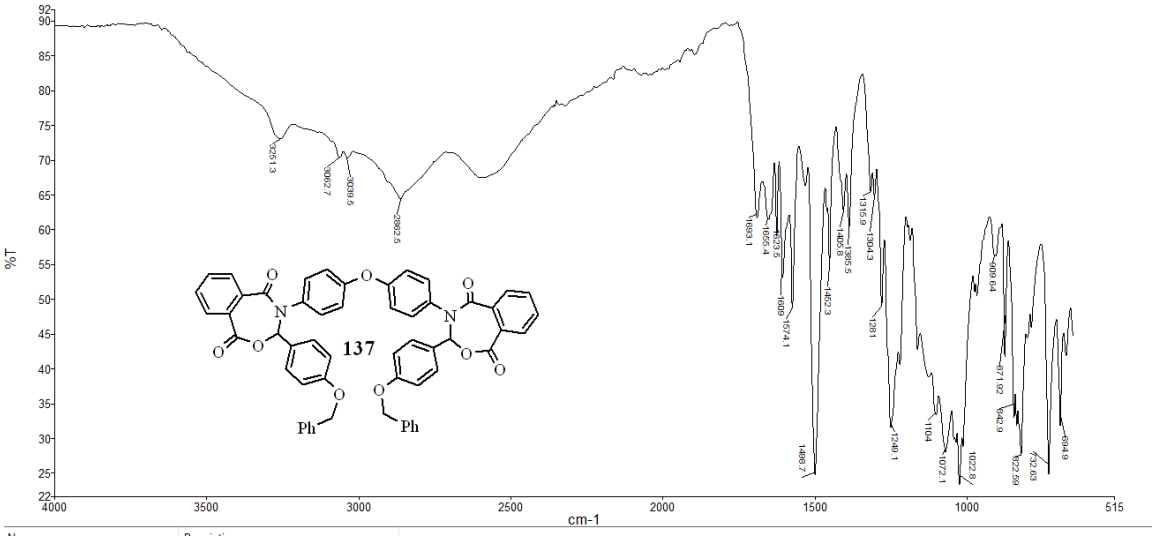
Ek-30. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 134'ün IR Spektrumu



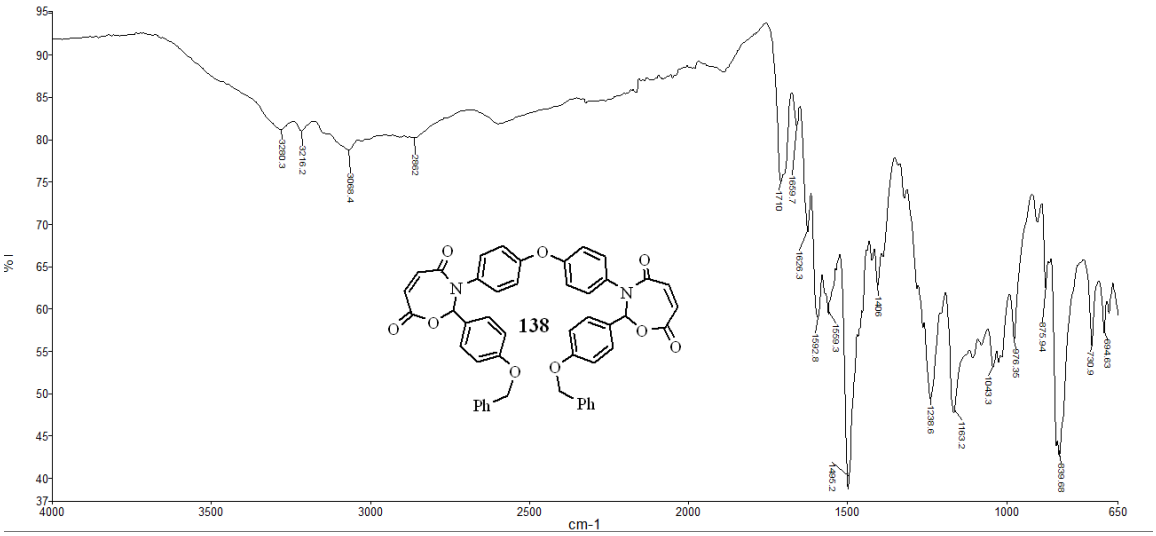
Ek-31. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 135'in IR Spektrumu



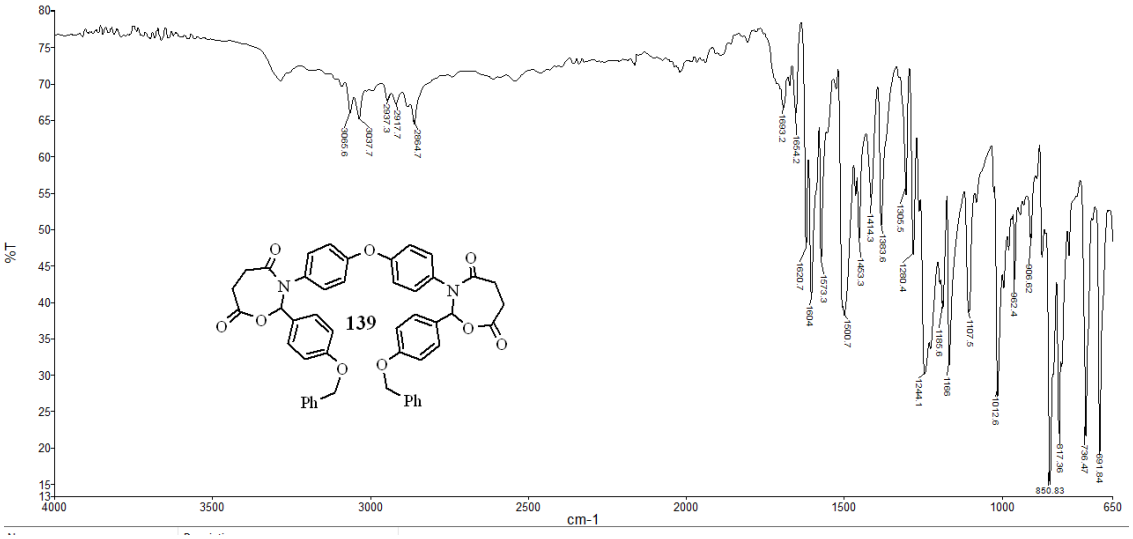
Ek-32. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)-1,3-oksazepan-4,7-dien) 136'nın IR Spektrumu



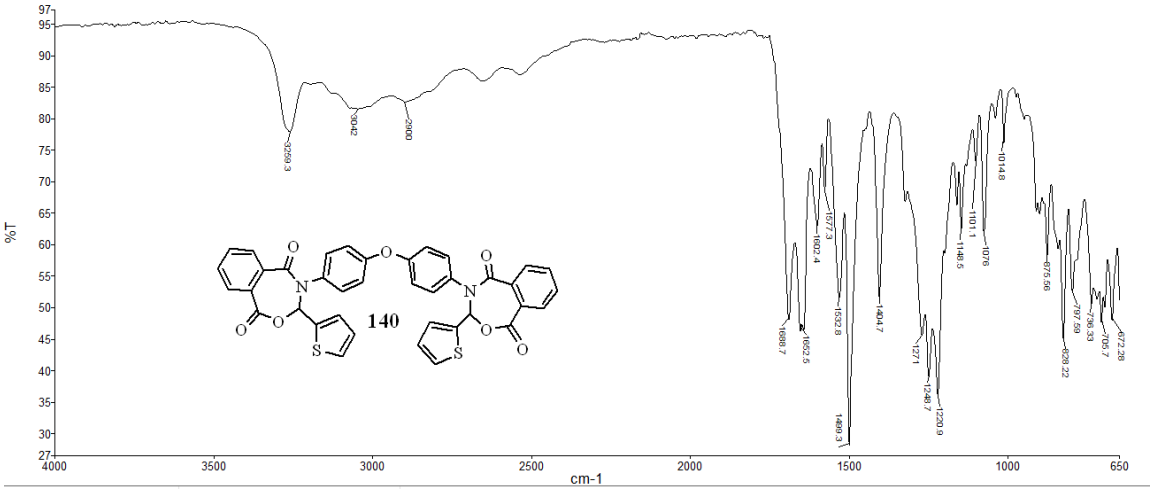
Ek-33. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(benziloksi)fenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 137'nin IR Spektrumu



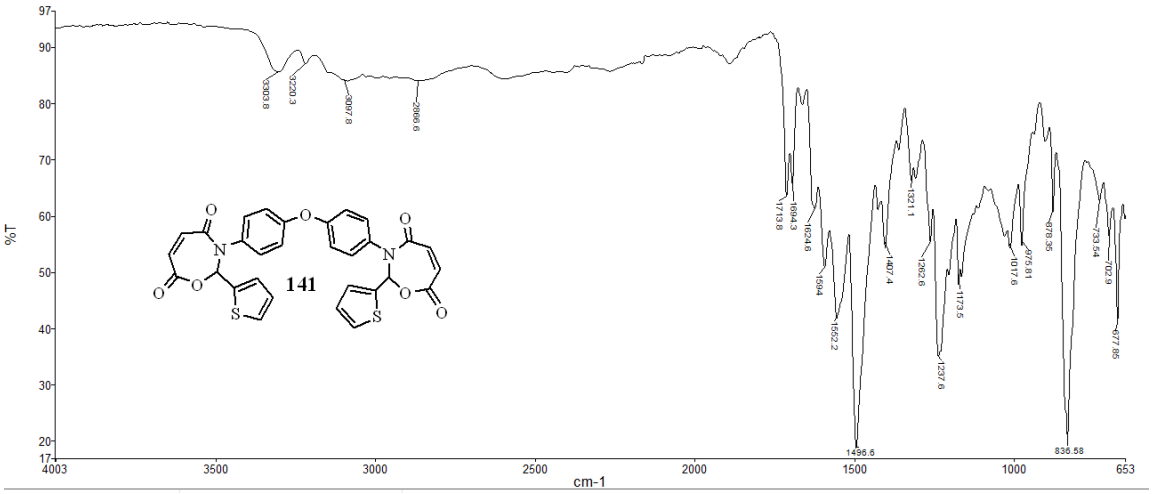
Ek-34. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 138'in IR Spektrumu



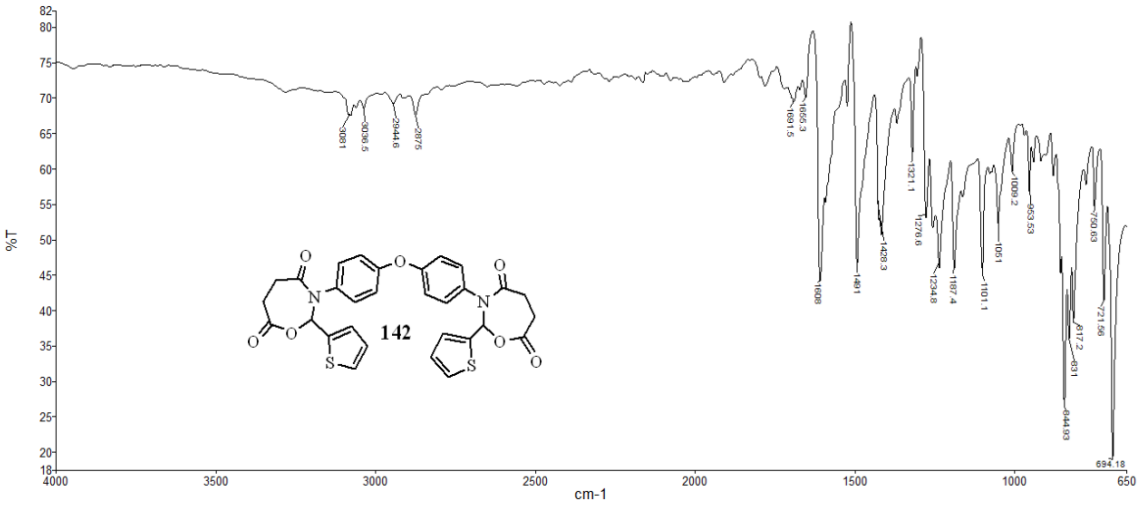
Ek-35. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 139'un IR Spektrumu



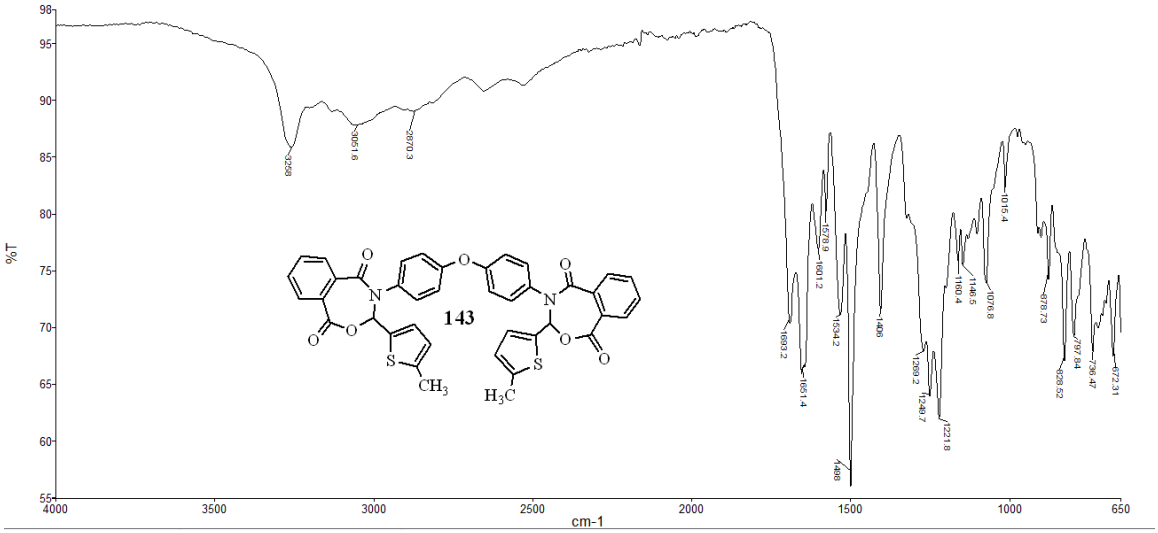
Ek-36. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(tiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 140'ın IR Spektrumu



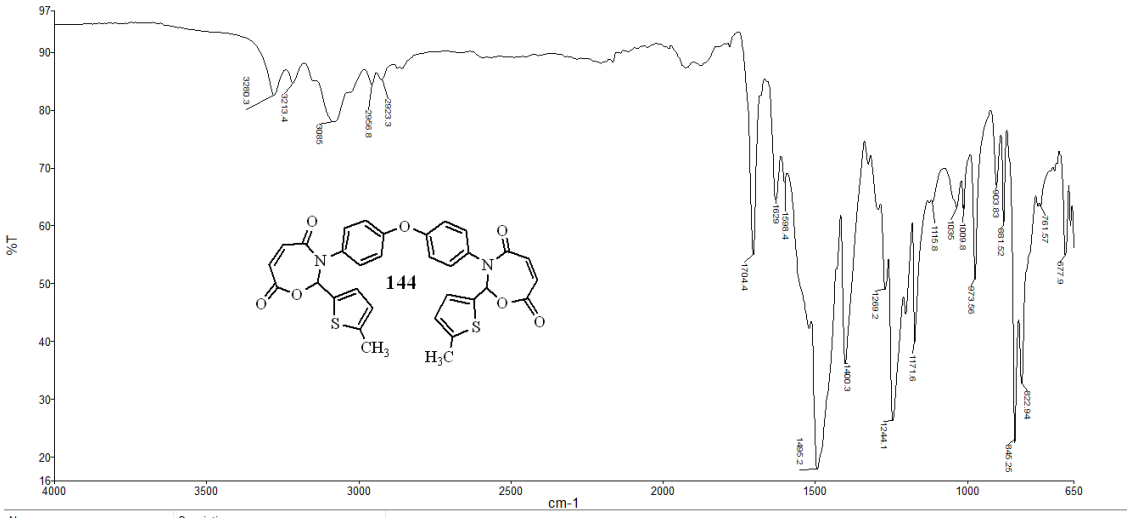
Ek-37. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-yl)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 141'in IR Spektrumu



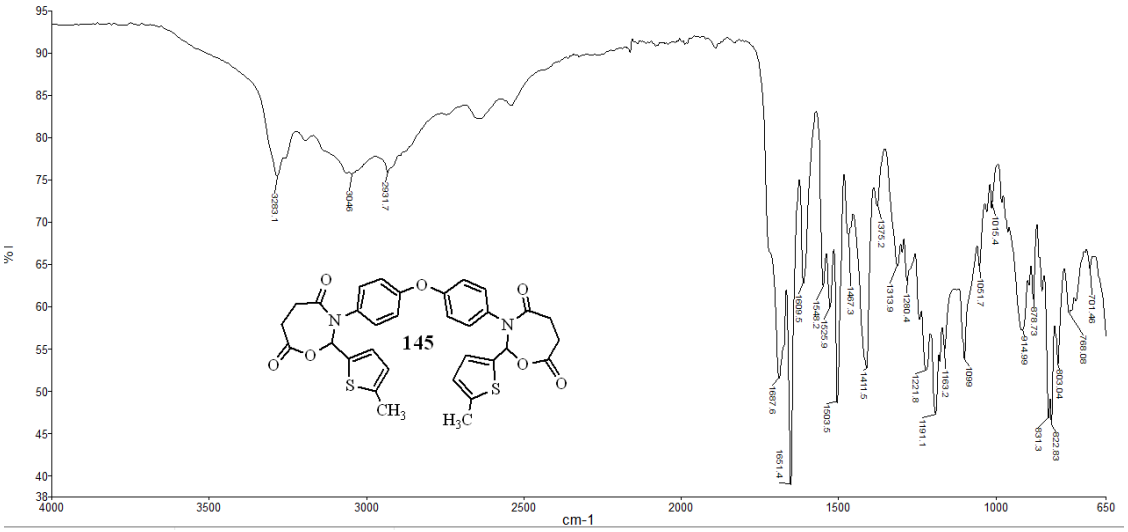
Ek-38. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 142'nin IR Spektrumu



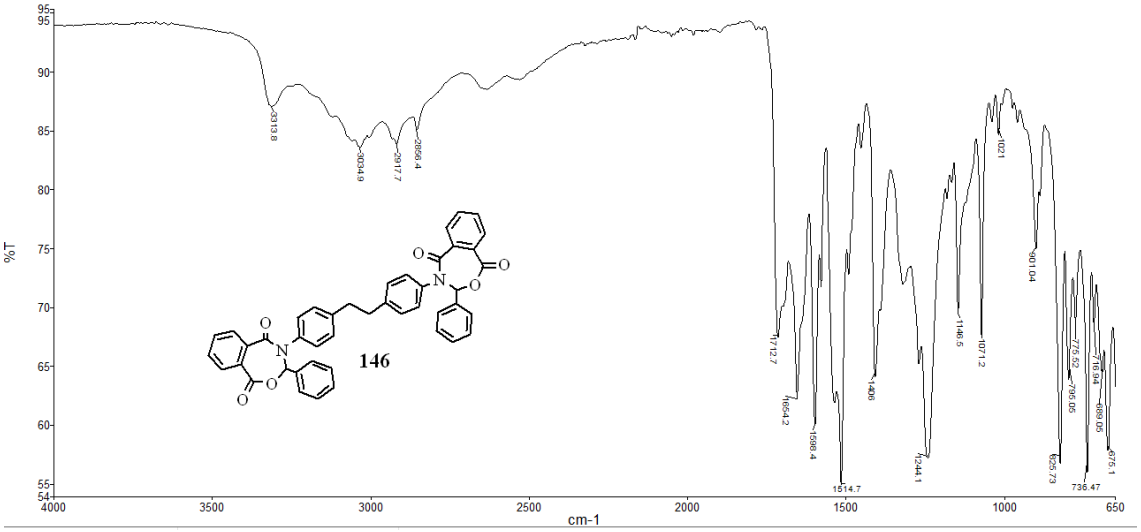
Ek-39. 4,4'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(3-(5-metiltiyofen-2-yl)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 143'ün IR Spektrumu



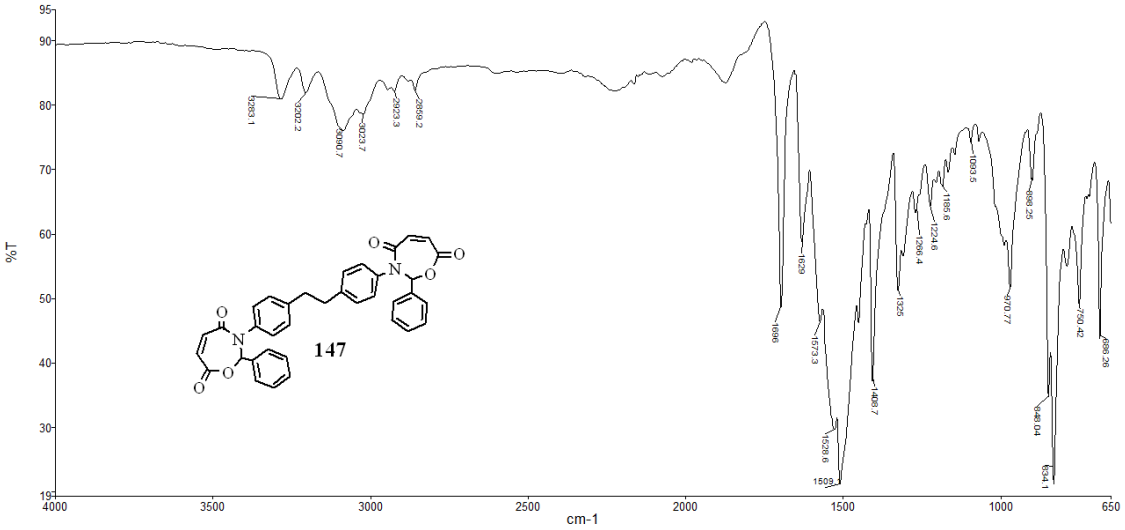
Ek-40. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 144'ün IR Spektrumu



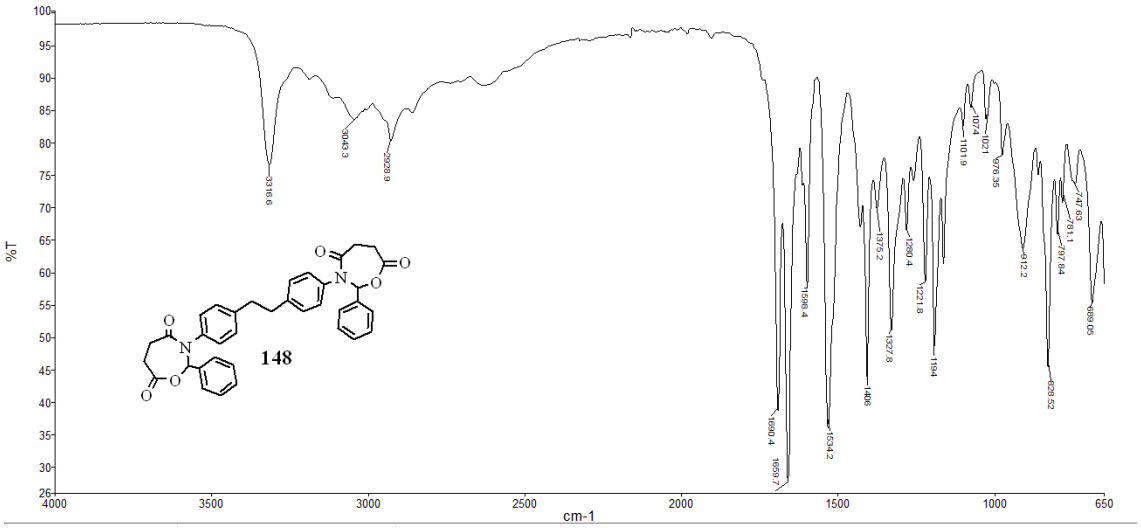
Ek-41. 3,3'-(Oksibis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 145'in IR Spektrumu



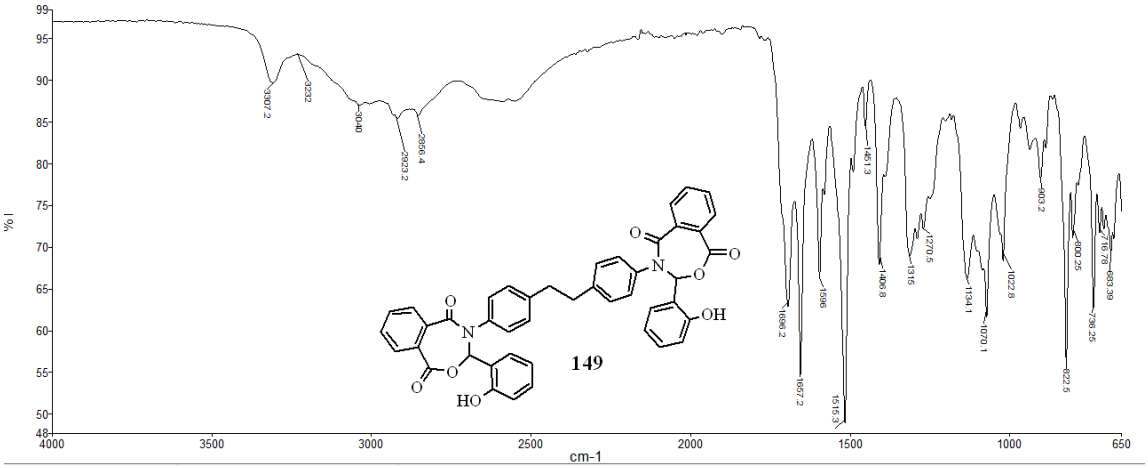
Ek-42. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-fenil-3,4-dihidrobenz[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 146'nın IR Spektrumu



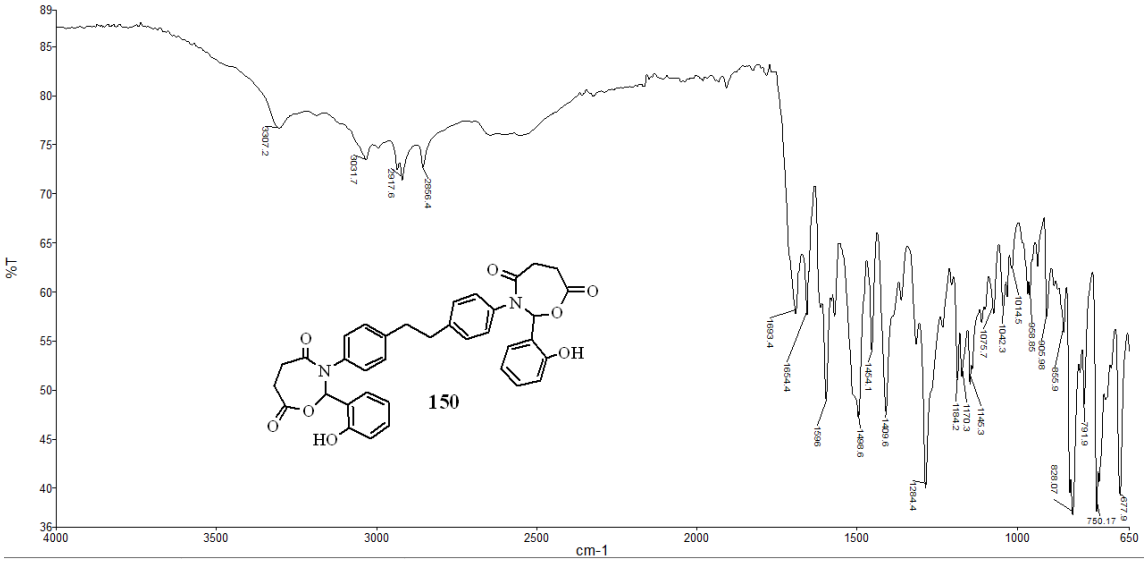
Ek-43. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 147'nin IR Spektrumu



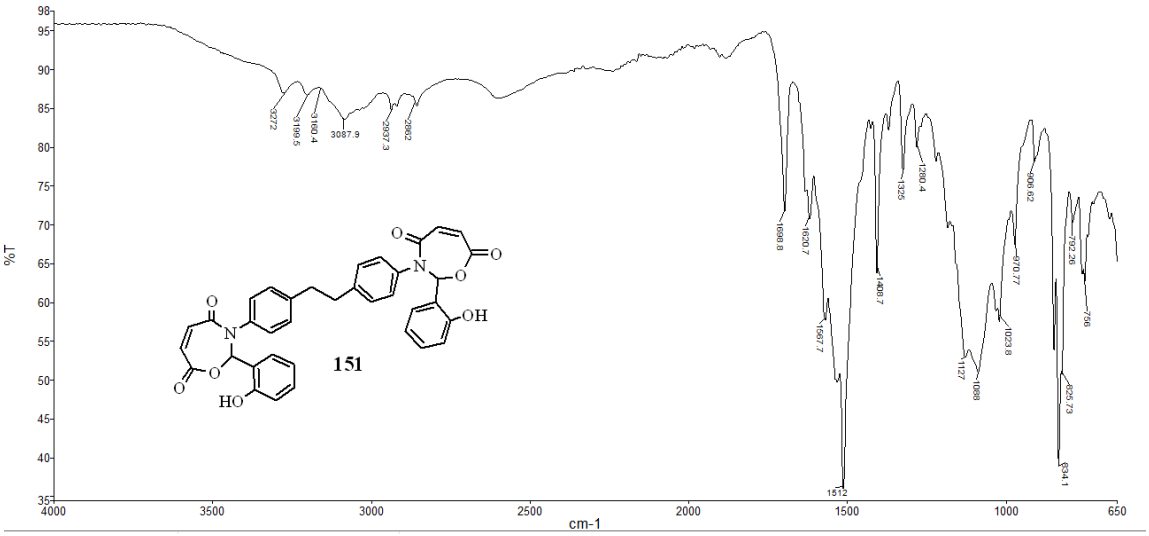
Ek-44. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-1,3-oksizepan-4,7-dien) 148'in IR Spektrumu



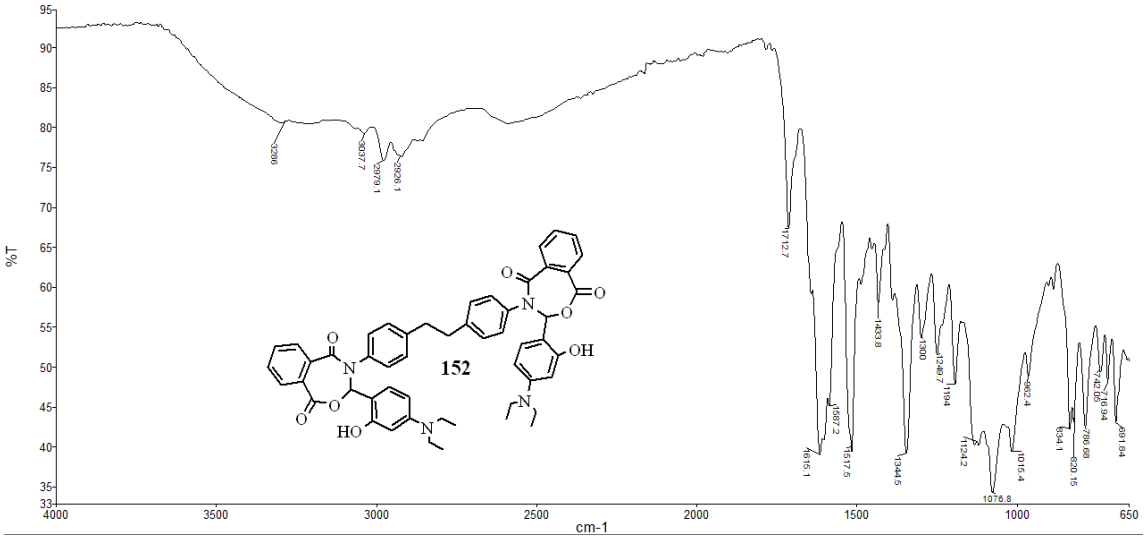
Ek-45. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 149'un IR Spektrumu



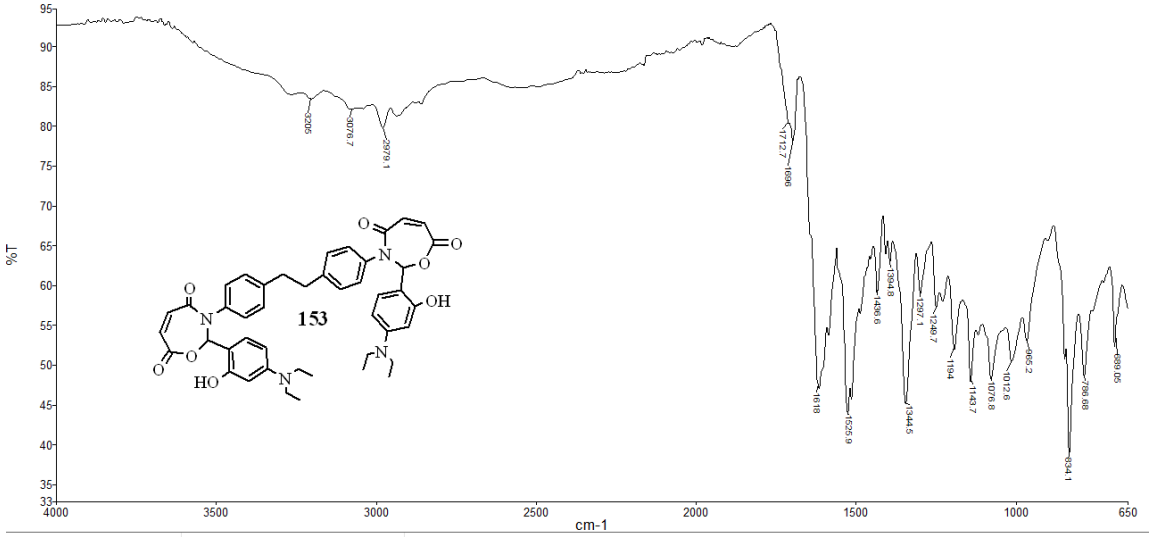
Ek-46. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 150'nin IR Spektrumu



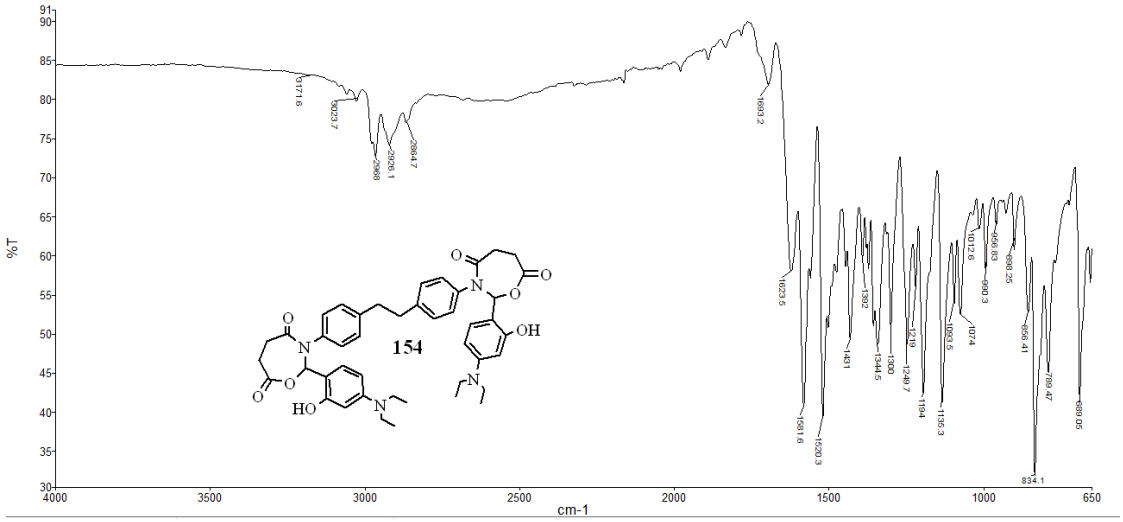
Ek-47. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 151'in IR Spektrumu



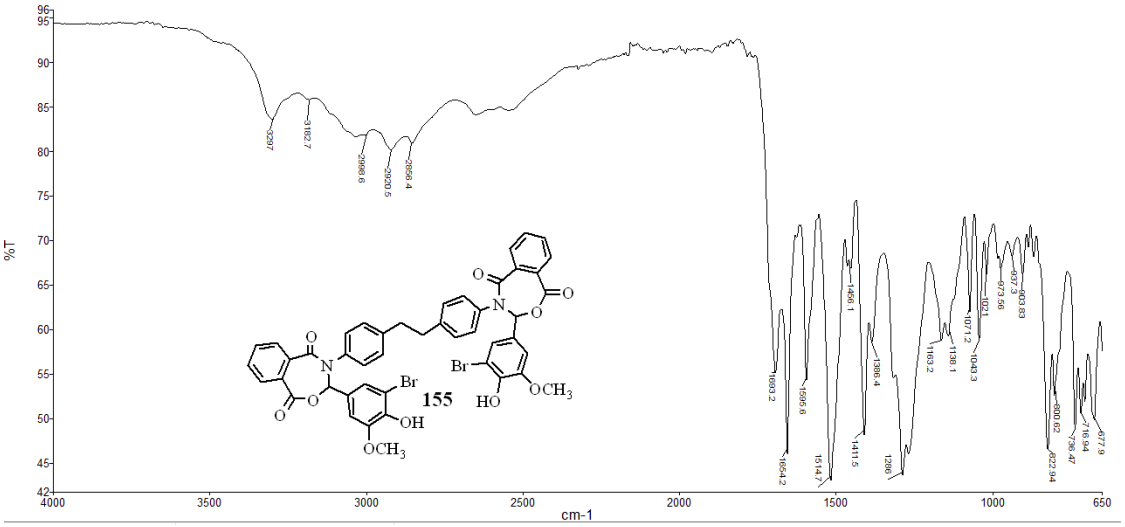
Ek-48. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 152'nin IR Spektrumu



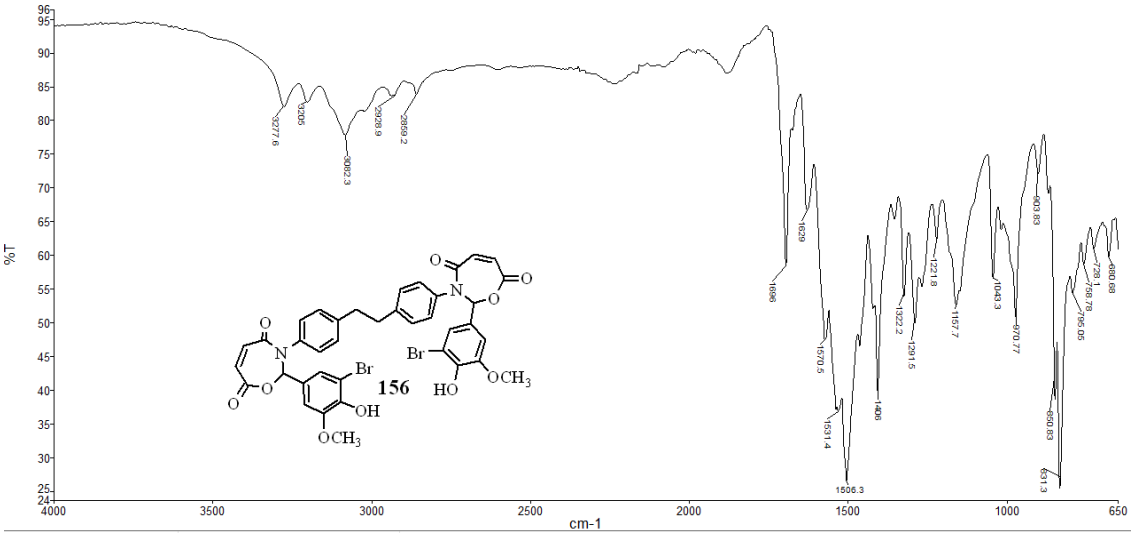
Ek-49. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 153'ün IR Spektrumu



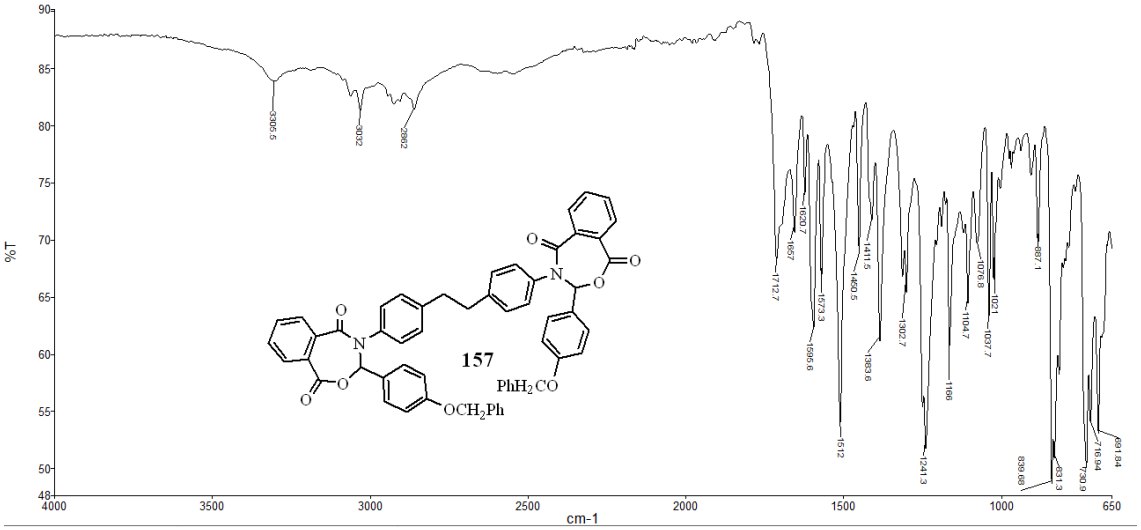
Ek-50. 3,3'-(Etan -1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-1,3-oksazepan-4,7-dien) 154'ün IR Spektrumu



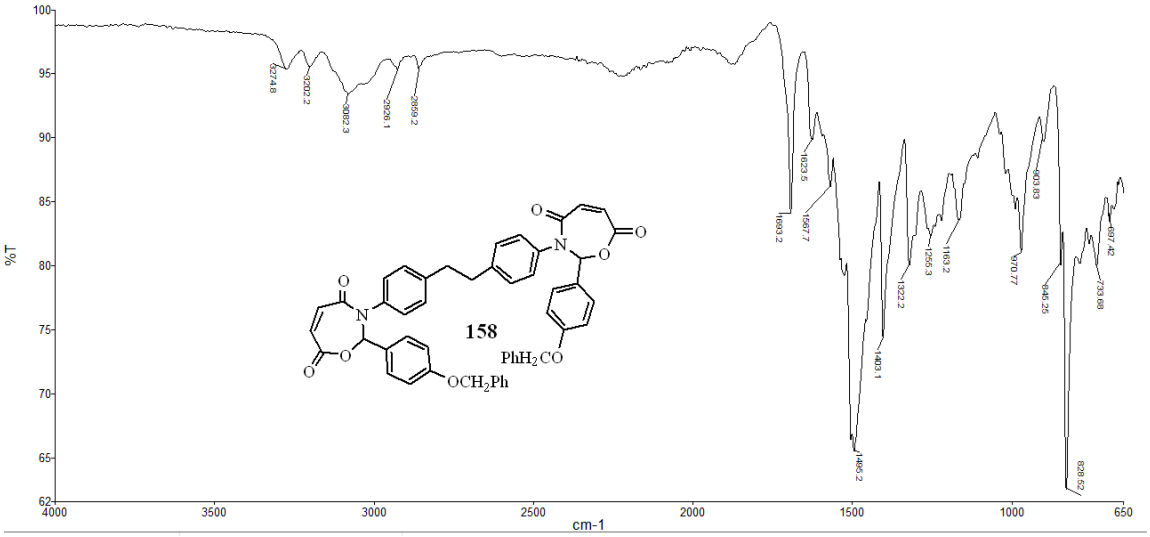
Ek-51. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(3-bromo-4-hydroxy-5-methoxyfenil)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 155'in IR Spektrumu



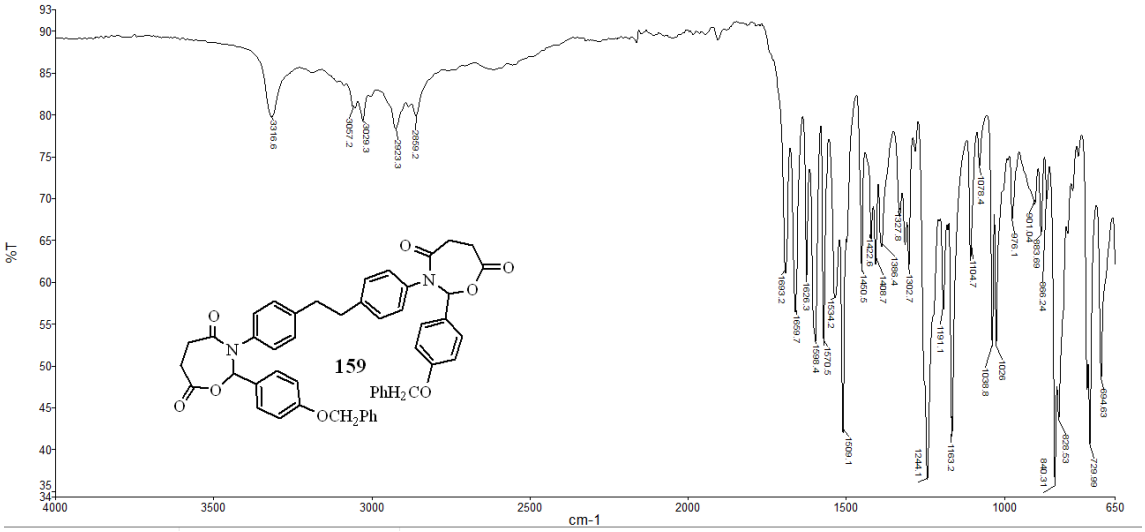
Ek-52. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(3-bromo-4-hydroxy-5-methoxyfenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 156'nın IR Spektrumu



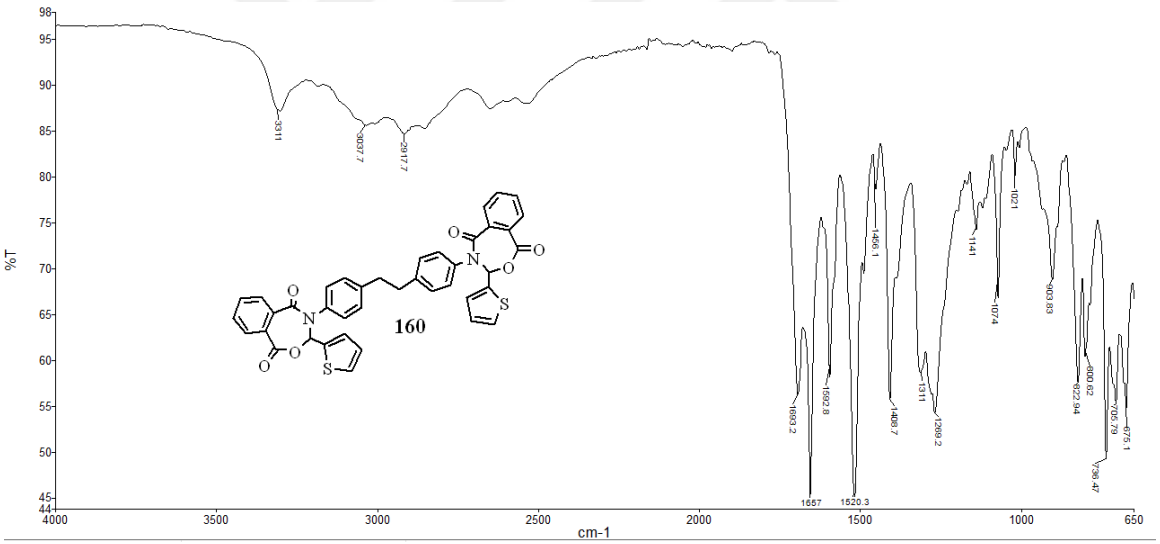
Ek-53. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(4-(benziloksi)fenil)-3,4-dihidrobenzo [e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 157'nin IR Spektrumu



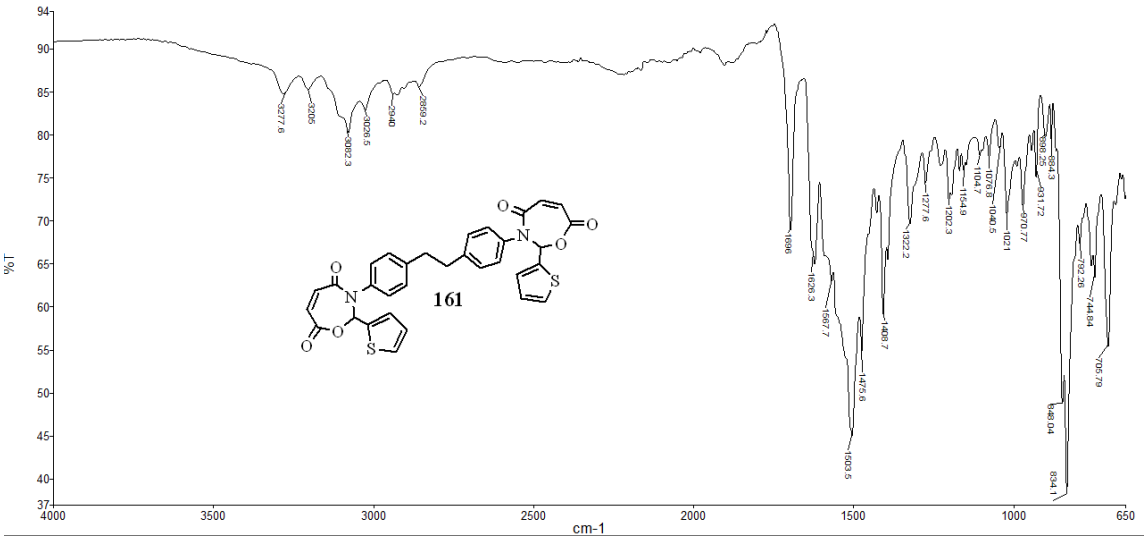
Ek-54. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 158'in IR Spektrumu



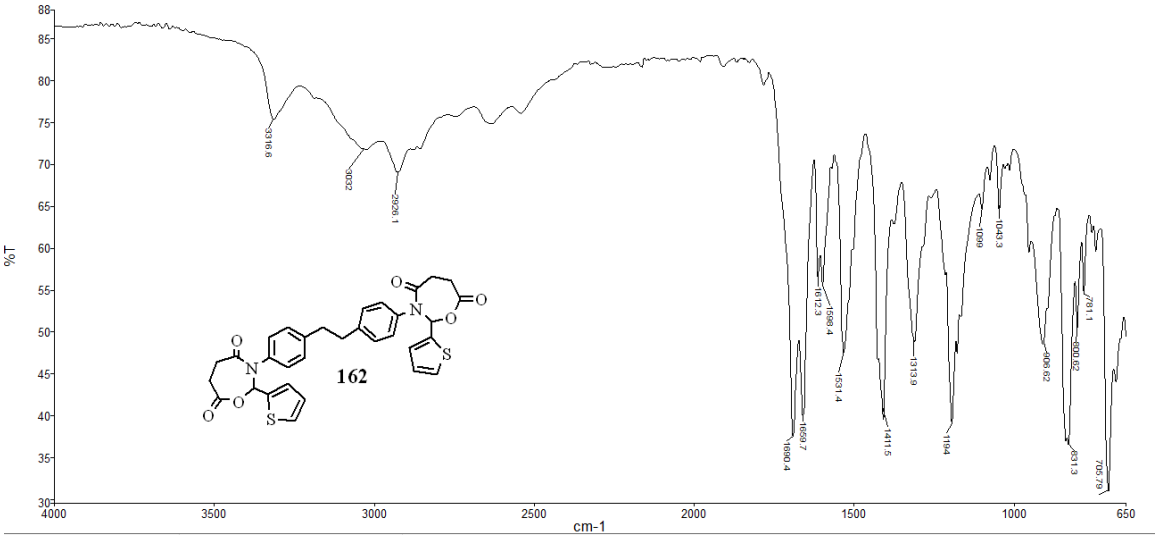
Ek-55. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 159'un IR Spektrumu



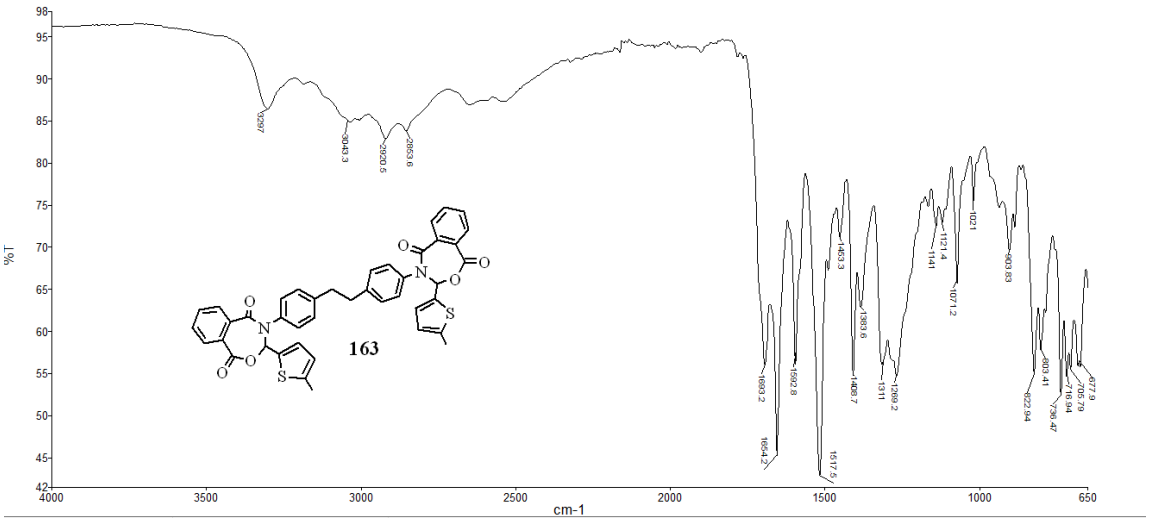
Ek-56. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(tiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3] oksazepin-1,5-dien) 160'ın IR Spektrumu



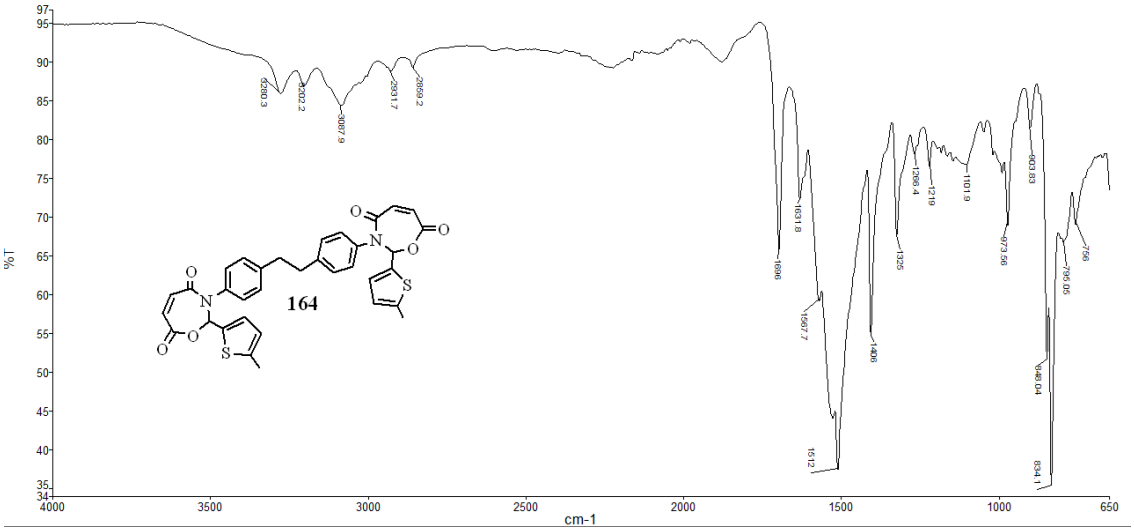
Ek-57. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 161'in IR Spektrumu



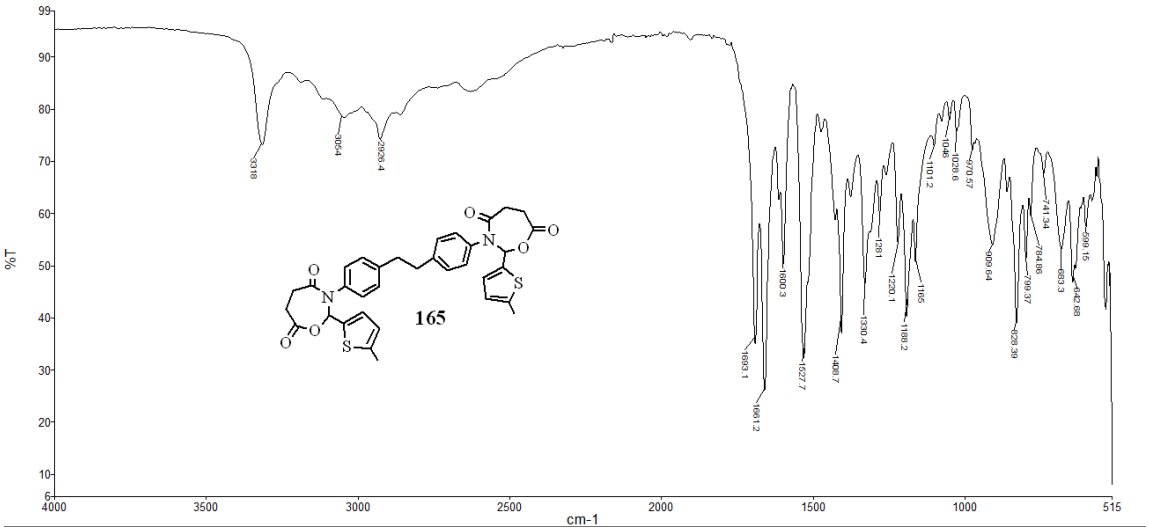
Ek-58. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(tiyofen-2-il)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 162'nin IR Spektrumu



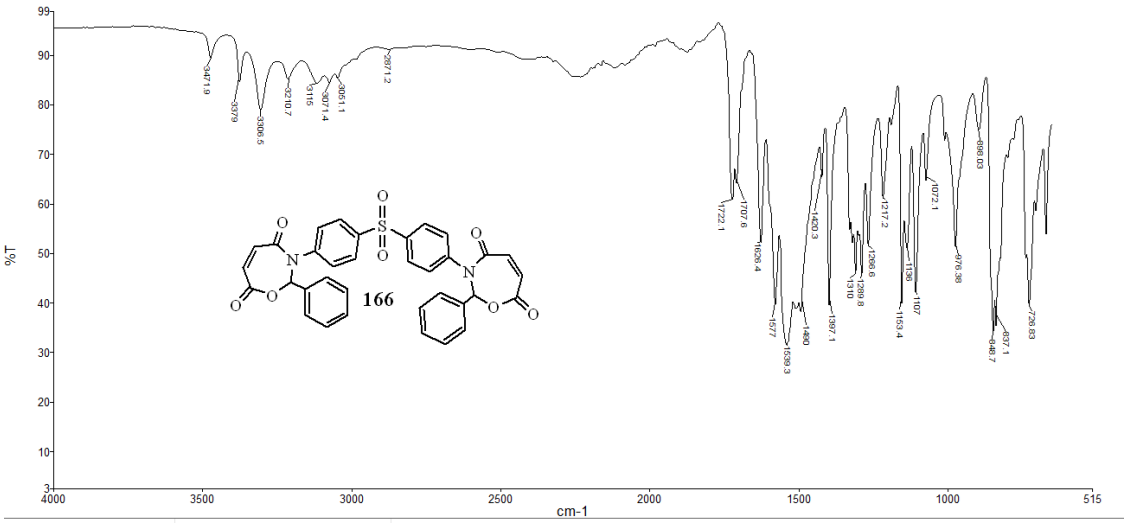
Ek-59. 4,4'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(3-(5-metiltiyofen-2-il)-3,4-dihidrobenzo[e][1,3]oksazepin-1,5-dien) 163'ün IR Spektrumu



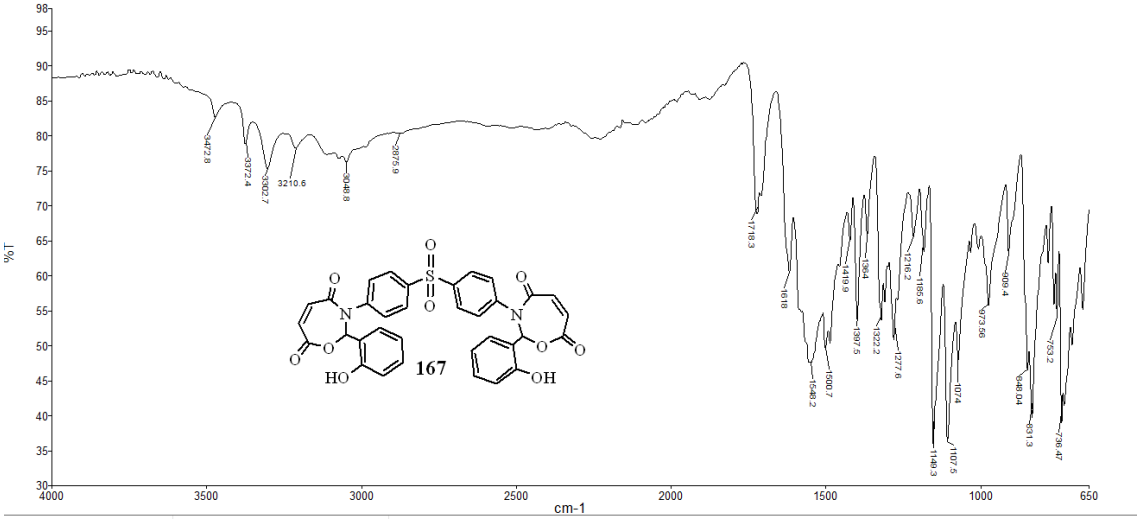
Ek-60. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 164'ün IR Spektrumu



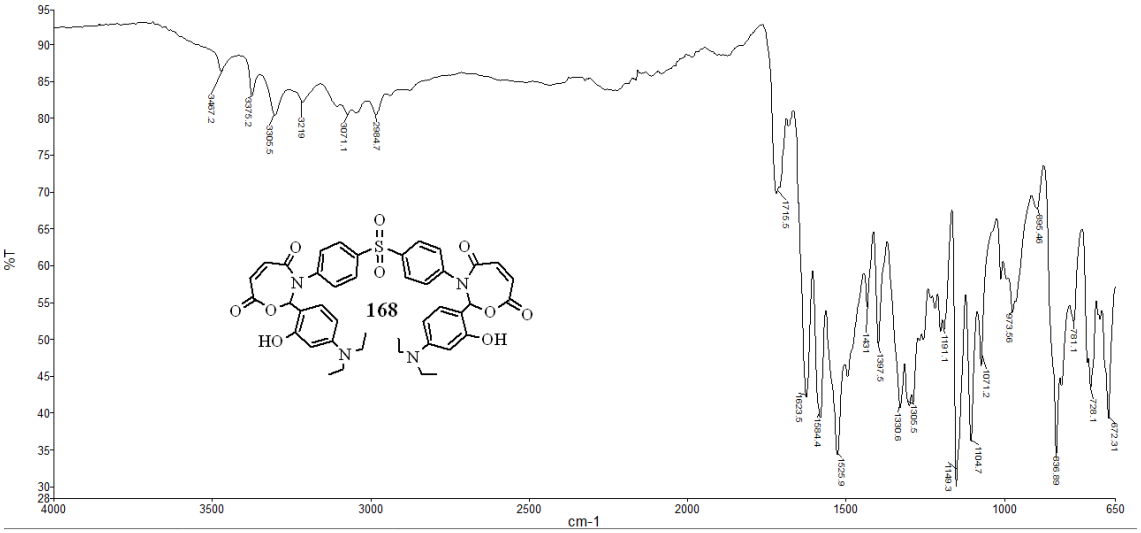
Ek-61. 3,3'-(Etan-1,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(2-(5-metiltiyofen-2-il)-1,3-oksizepan-4,7-dien) 165'in IR Spektrumu



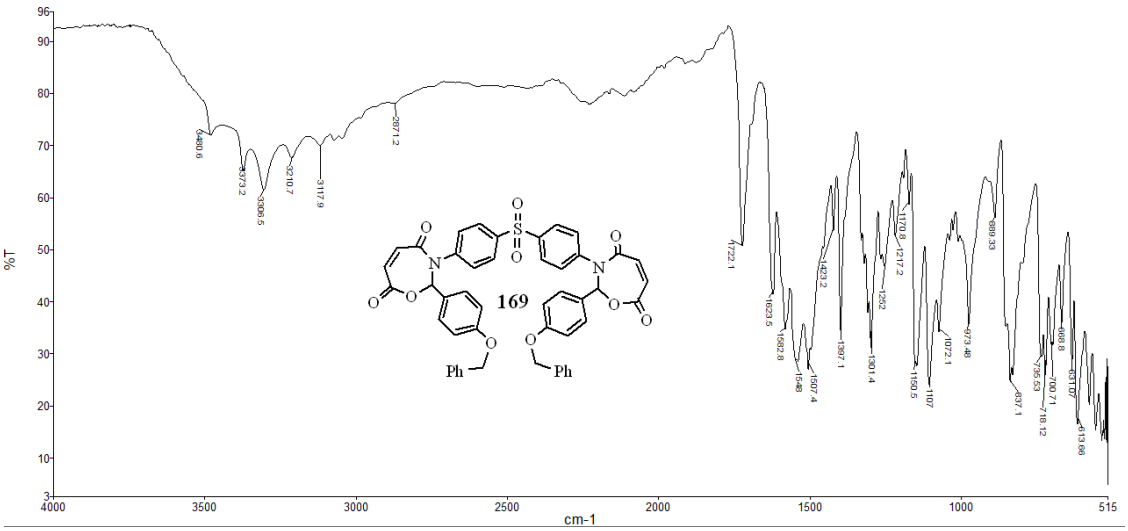
Ek-62. 3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-fenil-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 166'nın IR Spektrumu



Ek-63. 3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-(2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 167'nin IR Spektrumu



Ek-64. 3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 168'in IR Spektrumu



Ek-65. 3,3'-(Sülfonilbis(4,1-fenilen))bis(2-(4-(benziloksi)fenil)-2,3-dihidro-1,3-oksazepin-4,7-dien) 169'un IR Spektrum