

T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

p-HİDROKSİBENZALDEHİT TÜREVLİ AZO-İMİN
BİLEŞİKLERİNİN ESTER TÜREVLERİNİN ELDESİ,
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Büşra SAKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI

NİSAN 2019
ÇORUM

***p*-HİDROKSİBENZALDEHİT TÜREVLİ AZO-İMİN BİLEŞİKLERİNİN
ESTER TÜREVLERİNİN ELDESİ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Büşra SAKİN

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI**

**NİSAN 2019
ÇORUM**

Büşra SAKİN tarafından hazırlanan “*p*-Hidroksibenzaldehit Türevli Azo-İmin Bileşiklerinin Ester Türevlerinin Eldesi, Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi” adlı tez çalışması 30.04.2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Sinan BAŞÇEKEN

Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI

Dr. Öğr. Ü. Mahmut GÜR

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 19/06/19 tarih ve 2019/124 sayılı kararı ile Büşra SAKİN’ in Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Doç. Dr. Cengiz BAYKASOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Büşra SAKİN



***p*-HİDROKSİBENZALDEHİT TÜREVLİ AZO-İMİN BİLEŞİKLERİNİN
ESTER TÜREVLERİNİN ELDESİ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Büşra SAKİN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2019

ÖZET

Bu çalışmada, birinci basamakta *p*-hidroksibenziliden anilin sentezi ve ikinci basamakta *p*-hidroksibenziliden anilin ile *p*-metil anilin, *p*-hidroksi anilin, *p*-klor anilin, *p*-flor anilin, anilin, *p*-nitroanilin diazonyum tuzları ile kenetlenme tepkimesi sonucu azo-imin gruplu boyarmaddelerin eldesi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü basamakta elde edilen boyarmaddelerin inert atmosferde önce metalik sodyum ve daha sonra akriloil klorür ile etkileştirilmesi sonucu (*E*)-4-[[[4-[4'-metil fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat, (*E*)-4-[[[4-[4'-hidroksi fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat, (*E*)-4-[[[4-(fenilazo) fenil] imino] metil] -fenil-2-propenoat, (*E*)-4-[[[4-[4'-kloro fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat, (*E*)-4-[[[4-[4'-nitro fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat içeren altı yeni azo-azometin boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin, erime noktası, elementel, UV-Vis ve IR analizlerinin yanı sıra, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopileri ile yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca, deneysel veriler, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ile desteklenmiştir. Bileşiklerin FT-IR ve UV-Vis spektrumları ile ilgili deneysel veriler teorik sonuçlarla karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Bileşiklerin temel durum geometrileri 6-311++g(2d,2p) temel seti ile B3LYP hibrit fonksiyoneli kullanılarak belirlenmiştir. DFT kullanılarak sınır moleküler yörünge enerjileri, bant aralığı enerjileri, kimyasal sertlik ve elektronegatiflik gibi bazı kimyasal reaktivite parametreleri hesaplanmış ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Çözücülerin

dipol momenti ve polariteleri ile bileşiklerin absorpsiyon dalga boyu arasında önemli bir ilişki gözlenmiştir.

Azo-azometin boyarmaddelerinin akriloil türevleri, 1:1 Molar oranında metalik sodyum ve akrilol klorür ile etkileştirilerek elde edilmiş ve yapıları elementel analiz, IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Azo-Azometin, Schiff bazları, DFT, akriloil klorür, Azo-imin, Spektroskopisi



**DETERMINATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF *P*-
HYDROXYBYZALDEHYTE DERIVATIVE AZO-IMIN COMPOUNDS OF
ESTER DERIVATIVES**

Büşra SAKİN

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

April 2019

ABSTRACT

In this study, in the first step azo dyes containing an imine group were synthesized by coupling *p*-Hydroxybenzylidene aniline with the diazonium salts of *p*-Toluidine, 4-aminophenol, aniline, *p*-Chloroaniline, *p*-Fluoroaniline and *p*-Nitroaniline. In the third step six new azo-azomethine dyes containing acryloyl group, (*E*)-4-[[[4-[4'-methylphenylazo)phenyl]imino]methyl]phenyl-2-propenoat, (*E*)-4-[[[4-[4'-hydroxyphenylazo)phenyl]imino]methyl]phenyl-2-propenoat, (*E*)-4-[[[4-(phenylazo)phenyl]imino] methyl] -phenyl-2-propenoat, (*E*)-4-[[[4-[4'-chlorophenylazo) phenyl] imino]-methyl] phenyl-2-propenoat, (*E*)-4-[[[4-[4'-nitrophenylazo)phenyl]imino]-methyl] phenyl-2-propenoat were synthesized. The compounds were characterized by melting point, elemental, UV-Vis and IR analyses as well as ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopies. Moreover, the experimental data were supplemented with density functional theory (DFT) calculations. The experimental data on FT-IR and UV-Vis spectra of the compounds were compared with theoretical results. The DFT calculations were performed to obtain the ground state geometries of the compounds using the B3LYP hybrid functional level with 6-311++g(2d,2p) basis set. Frontier molecular orbital energies, band gap energies and some chemical reactivity parameters, such as chemical hardness and electronegativity, were calculated and compared with experimental values. A significant correlation was observed between

the dipole moment and polarities of the solvents and the absorption wavelength of the compounds.

The acryloyl derivatives of the azo-azomethine dyes were prepared with metallic sodium and acryloyl chloride in 1:1 Molar ratio.

Keywords: Azo-Azomethine, Schiff bases, DFT, acryloyl chloride, Azo-imine, Spectroscopy



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana en büyük desteği veren, çalışmam boyunca bana yol gösteren ve birikimlerini benden esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI 'ya,

Çalışmalarımın teorik hesaplamalarında destek olan Kastamonu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Serdar ÇAVUŞ' a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Her konuda her zaman yanımda olan desteğini ve yardımını esirgemeyen babam Ali UMUR, annem Muzzez UMUR, kardeşlerim Melike ve Edanur UMUR'a,

Çalışmalarım boyunca özverili yardımlarını esirgemeyen kayınpederim Sefa SAKİN ve kayınvalidem Emine SAKİN 'e,

Ayrıca, her anımda yanımda hissettiğim ve bana yaşam sevinçi veren en büyük destekçilerim kızım Elif SAKİN, oğlum Efe SAKİN, eşim Fatih SAKİN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1. Materyal.....	15
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	15
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	17
4. 1. Sentez Çalışmaları	17
4.1.1. (E)-4-((fenilimino)metil)fenol (I) sentezi	17
4.1.2. (E)-4-[[[4- [(4-metilfenil) azo] fenil] imino] metil] fenol (II) sentezi.....	17
4.1.3. (E)-4-[[[4 - [(4-hidroksifenil) azo] fenil] imino] metil] fenol (III) sentezi.....	18
4.1.4. (E)-4 -[[[4 -[(4-fenil azo] fenil] imino] metil] fenol (IV) sentezi.....	19
4.1.5. (E)-4 -[[[4 - [(4-klor fenil) azo] fenil] imino] metil] fenol (V) sentezi.....	20
4.1.6. (E)-4 - [[[4 - [(4-flor fenil) azo] fenil] imino] metil] fenol (VI) sentezi.....	21

Sayfa

4.1.7. (<i>E</i>)-4 - [[[4 - [(4-nitro fenil) azo] fenil] imino] metil]fenol (VII) sentezi.....	22
4.1.8. (<i>E</i>)-4 - [[[4- [4'-metilfenilazo)fenil]imino]metil] fenil-2-propenoat (VIII) sentezi	23
4.1.9. (<i>E</i>)-4-[[[4-[4'-hidroksifenilazo)fenil]imino]metil]fenil-2-propenoat (IX) sentezi.....	24
4.1.10. (<i>E</i>)-4- [[[4- [4 fenilazo)fenil]imino]metil]fenil-2-propenoat (X) sentezi.....	25
4.1.11. (<i>E</i>)-4- [[[4- [4'-klorfenilazo)fenil]imino]metil]fenil-2-propenoat (XI) sentezi.....	26
4.1.12. (<i>E</i>)-4- [[[4- [4'-nitrofenilazo)fenil]imino]metil]fenil-2-propenoat (XII) sentezi	27
4.2. Spektroskopisi Çalışmaları	28
4.2.1. Mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) çalışmaları	28
4.2.2. Kıızıl ötesi (IR) spektroskopisi.....	47
4.2.3. ¹ H-NMR çalışmaları.....	67
4.2.4. ¹³ C-NMR çalışmaları.....	79
4.3. Teorik kısım.....	88
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	94
KAYNAKLAR.....	96
EKLER	100
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Bileşik II-VII'nin deneysel ve teorik UV-VIS verileri	45
Çizelge 4.2. Bileşik VIII-XII'nin deneysel UV-VIS verileri.....	46
Çizelge 4.3. Bileşik VIII-XII'nin teorik UV-VIS verileri.....	47
Çizelge 4.4. Bileşik I-VII'nin deneysel IR spektrum verileri	63
Çizelge 4.5. Bileşik II-VII'nin teorik IR spektrum verileri	64
Çizelge 4.6. Bileşik VIII-XII' nin deneysel IR spektrum verileri.....	65
Çizelge 4.7. Bileşik VIII-XII' nin teorik IR spektrum verileri	66
Çizelge 4.8. Elde edilen bileşik I-VII' nin ¹ H-NMR verileri.....	77
Çizelge 4.9. Elde edilen bileşik VIII-XII' nin ¹ H-NMR verileri	78
Çizelge 4.10. I-VII bileşimlerinin ¹³ C-NMR spektral sonuçları	86
Çizelge 4.11. VIII-XII numaralı bileşiklerin ¹³ C-NMR spektral sonuçlar.....	87
Çizelge 4.12. B3lyp / 6-311 ++ g (2d, 2p) ile hesaplanan elektronik ve kimyasal parametreler.....	90
Çizelge 4.13. VIII-XII numaralı bileşiklerin teorik hesaplamaları: Elektronik ve kimyasal parametreler	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Diazonyum tuzu sentezi.....	4
Şekil 2.2. Ticari olarak kullanılan heterosiklik yapılara örnekler.....	5
Şekil 2.3. Diazonyum tuzunun oluşum mekanizması.....	5
Şekil 2.4. Azo dispers boyarmaddelerinin sentez mekanizması.....	6
Şekil 2.5. Azo dispers boyarmaddelerine A,B ve C örnekler.....	6
Şekil 2.6. Schiff bazının genel mekanizması.....	7
Şekil 2.7. Schiff bazının oluşum mekanizması.....	7
Şekil 2.8. Ligandların önerilen yapıları ve metal kompleksleri.....	8
Şekil 2.9. Schiff bazlarının yapısı ve kompleksleri.....	9
Şekil 2.11. Metal iyonları ile kompleksleşme.....	12
Şekil 2.12. Fotolüminesans spektrumları ve H ₂ agenin UV-spektrumları.....	12
Şekil 2.13. 2-{(E)-4-hidroksi-3-[(E)-4-(aril)iminometil]fenildiazenil} benzoik asidin genel yapısı, reaksiyon şemaları.....	13
Şekil 2.14. Azo bileşiklerinin trans-cis izomerleşme davranışı.....	14
Şekil 2.15. Schiff baz ligantları ve Schiff bazlı ligandların Co(II) ve Cu(II) kompleksleri.....	14
Şekil 3.1. Azo-imin bileşiklerinin sentezi.....	16
Şekil 3.2. Akriloil türevli azo-imin bileşiklerinin sentezi.....	16
Şekil 4.1. (E)-4-((fenilimino)metil)fenol sentezi.....	17
Şekil 4.2. (E)-4 - [[[4 - [(4-metilfenil) azo] fenil] imino] metil] -fenol sentezi.....	18
Şekil 4.3. (E)-4- [[[4 - [(4-hidroksifenil) azo] fenil] imino] metil] -fenol sentezi....	19
Şekil 4.4. (E)-4-[[[4 -[(4-fenil azo] fenil] imino] metil] fenol sentezi.....	20
Şekil 4.5. (E)-4-[[[4 - [(4-klor fenil) azo] fenil] imino] metil] -fenol sentezi.....	21

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. (E)-4 - [[[4 - [(4-flor fenil) azo] fenil] imino] metil] -fenol Sentezi.....	22
Şekil 4.7. (E)-4 - [[[4 - [(4-nitro fenil) azo] fenil] imino] metil] -fenol sentezi.....	23
Şekil 4.8. (E)-4- [[[4- [4'-metil)fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi.....	24
Şekil 4.9. (E)-4 - [[[4- [4'-hidroksi fenil azo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi.....	25
Şekil 4.10. (E)-4- [[[4-[4 fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi....	26
Şekil 4.11. (E)-4 - [[[4- [4'-klor fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi.....	27
Şekil 4.12. (E)-4 - [[[4- [4'-nitro fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi.....	28
Şekil 4.13. II Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrum	31
Şekil 4.14. III Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	31
Şekil 4.15. IV Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	32
Şekil 4.16. V Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	33
Şekil 4.17. VI Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	33
Şekil 4.18. VII Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	34
Şekil 4.19. VIII Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	35
Şekil 4.20. IX Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	36
Şekil 4.21. X Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	37
Şekil 4.22. XI Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	38
Şekil 4.23. XII Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	39
Şekil 4.24. II Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu.....	39
Şekil 4. 25. III Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu.....	40

Şekil	Sayfa
Şekil 4.26. IV Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu	40
Şekil 4.27. V Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu	41
Şekil 4.28. VI Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu	41
Şekil 4. 29. VII Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu	42
Şekil 4.30. VIII Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu	42
Şekil 4.31. IX Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu	43
Şekil 4.32. X Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu	43
Şekil 4.33. XI Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu	44
Şekil 4.34. XII Numaralı bileşiğin CH ₂ Cl ₂ içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu	44
Şekil 4.35. I Numaralı bileşiğin IR spektrumu	49
Şekil 4.36. II Numaralı bileşiğin IR spektrumu	50
Şekil 4.37. II Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu.....	50
Şekil 4.38. III Numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	51
Şekil 4.39. III Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu	51
Şekil 4.40. IV Numaralı bileşiğin IR spektrumu	52
Şekil 4.41. IV Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu	52
Şekil 4.42. V Numaralı bileşiğin IR spektrumu	53
Şekil 4.43. V Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu.....	53
Şekil 4.44. VI Numaralı bileşiğin IR spektrumu	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.45. VI Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu	54
Şekil 4.46. VII Numaralı bileşiğin IR spektrumu	55
Şekil 4.47. VII Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu	55
Şekil 4.48. VIII Numaralı bileşiğin IR spektrumu	56
Şekil 4.49. VIII Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu	57
Şekil 4.50. IX Numaralı bileşiğin IR spektrumu	57
Şekil 4.51. IX Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu	58
Şekil 4.52. X Numaralı bileşiğin IR spektrumu	59
Şekil 4.53. X Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu	59
Şekil 4.54. XI Numaralı bileşiğin IR spektrumu	60
Şekil 4.55. XI Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu	60
Şekil 4.56. XII Numaralı bileşiğin IR spektrumu	62
Şekil 4.57. XII Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu	62
Şekil 4.58. Deneysel ve teorik IR verilerinin doğrusal regresyon analiz	67
Şekil 4.59. I Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	68
Şekil 4.60. II Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 4.61. III Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 4.62. IV Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	70
Şekil 4.63. V Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	70
Şekil 4.64. VI Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 4.65. VII Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 4.66. VIII Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 4.67. VIII Numaralı bileşiğin teorik ¹ H-NMR spektrumu	72

Şekil	Sayfa
Şekil 4.68. IX Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 4.69. IX Numaralı bileşiğin teorik ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 4.70. X Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	74
Şekil 4.71. X Numaralı bileşiğin teorik ¹ H-NMR spektrumu	74
Şekil 4.72. XI Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	75
Şekil 4.73. XI Numaralı bileşiğin teorik ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.74. XII Numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.75. XII Numaralı bileşiğin teorik ¹ H-NMR spektrumu	76
Şekil 4.76. I Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrum.....	80
Şekil 4.77. II Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrum	80
Şekil 4.78. III Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	81
Şekil 4.79. IV Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrum	81
Şekil 4.80. V Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	82
Şekil 4.81. VI Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	82
Şekil 4.82. VII Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	83
Şekil 4.83. VIII Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	83
Şekil 4.84. IX Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu.....	84
Şekil 4.85. X Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	84
Şekil 4.86. XI Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu.....	85
Şekil 4.87. XII Numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	85
Şekil 4.88. Bileşik X'un dihedral açı taraması.....	89
Şekil 4.89. Bileşiklerin HOMO-LUMO ve ESP haritaları	91
Şekil 4.90. Bileşik X ve XII'nin HOMO-LUMO ve ESP haritaları	92

Şekil	Sayfa
Şekil E1.1. II numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi	101
Şekil E1.2. III numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi	101
Şekil E1.3. IV numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi.....	101
Şekil E1.4. V numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi	101
Şekil E1.5. VI numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi.....	101
Şekil E1.6. VII numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi	101



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ΔE	$E_{LUMO} - E_{HOMO}$
E	Energy
<i>m</i>	Dipole moment
pH	H iyonunun aktivitesinin $-\log$ 'dur.
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
χ	Elektronegativite

Kısaltmalar

$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon nükleer manyetik rezonans
$^1\text{H-NMR}$	Proton nükleer manyetik rezonans
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DMF	Dimetil Formamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
E. N.	Erime noktası
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HOMO	En yüksek Eşleşmiş moleküler Orbital
IR	Infrared (kızılötesi) Spektroskopisi
LUMO	En Düşük eşleşmemiş moleküler orbital
MEP	Moleküler elektrostatik potansiyel
TDDFT	Zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teoris
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametilsilan
CH_2Cl_2	Diklorometan
FMO	Enerji özdeğerleri
CPCM	Sürekli tüketim modeli
SCRF	Öz tutarlı reaksiyon alan
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

1.GİRİŞ

Azo boyarmaddeleri, azo kromofor grubunun [-N=N-] yapısı ile karakterize edilir. Sadece kolay hazırlanmaları ve düşük maliyetlerinden dolayı değil, aynı zamanda tekstil elyafın boyanması (Deshmukh, 2014; Athira, 2017; Birader, 2016), plastik ve polimerlerin renklendirilmesi, kolorimetrik indikatörler (Ghasemian ve ark., 2016; Harisha ve ark., 2017), yüksek teknoloji uygulamaları, kozmetik ürünler ve foto depolama üniteleri gibi çeşitli endüstrilerde çok geniş uygulama alanlarına sahip olmasından dolayı çok çalışılan bileşikler arasındadırlar (Özkınalı, 2018a).

Azo boyarmaddeleri ve türevleri, lazerler, organik güneş hücreleri, organik NLO (non-lineeroptikler) malzemeleri ve sıvı kristaller (Sarigül ve ark., 2017) gibi potansiyel uygulamalarla foto-aktif özellik gösterirler (Özkınalı, 2018b).

Azo boyarmaddeleri tekstil boyarmaddeleri (Gür ve ark., 2007), baskı sistemleri, fotoelektronik (Al-Hamdani ve ark., 2016), liflerin renklendirilmesinde ve optik depolama teknolojisi gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ayrıca birçok biyolojik reaksiyonda (Eren, 2015; Köse, 2013) ve analitik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Kantar, 2016; Purtaş, 2017; Özkınalı, 2018b).

Schiff bazları olarak bilinen azometinler, fotolüminesans materyalleri, organik ışık yayan diyotlar, polimer stabilizatörleri ile boyarmaddeler ve pigmentler gibi çeşitli alanlarda en yaygın kullanılan organik bileşiklerden biridir. Schiff bazları ayrıca anti-fungal (Purtaş ve ark., 2017), anti-malaryal, anti-proliferatif, antiviral, antimikrobiyel, antibakteriyel (Alaghaz, 2015), antiproliferatif (Purtaş, 2017), antinflamatuar, antipiretik, antikanserojen özellikler dâhil olmak üzere geniş bir yelpazede biyolojik aktivite gösteren organik boyarmadde sınıfıdır (Zakerhamidi, 2013; Özkınalı, 2018b).

İmin (-CH=N-) ve azo (-N=N-) grubunu içeren azo boyarmaddeleri ve ilgili Schiff bazları, uygulamalı araştırma alanlarında büyük ilgi görmüştür (Alaghaz, 2015). Hidroksil grupları içeren azo-azometin boyarmaddeleri, enol-imin ve keto-enamin

formları arasında mevcut olan proton tautomerizmi nedeniyle özellikle ilgi çekicidir (Pal, 2015; Özkınalı, 2018b).

Azo-azometin boyarmaddeleri proton-transfer yeteneğinden dolayı, birçok bilimsel alanda önemli rol oynamaktadırlar, bu tautomerler farklı optik davranışlar sergilerler ve farklı elektronik absorpsiyon spektrumları ve boyarmadde özelliklerine sahiptirler (Bitmez, 2014; Eren, 2015). Belli koşullar altında tautomer yapılar, farklı ortamlarda yapısal ve optik davranışlar açısından önemlidir. Fenolik oksijenden imin azotuna molekül içi ve moleküller arası proton transferi, elektronik yapıyı, temel ve uyarılmış hal dipol momentleri gibi foto fiziksel özellikleri değiştirirler. Çözücü etkilerinin yanında süstitue gruplarda hidrojen bağı ve Schiff bazlarının çözelti içerisinde tautomerizmi gibi pek çok fiziksel ve kimyasal davranışları anlamamıza yardımcı olurlar (Özkınalı, 2018a).

Teknolojideki ilerleme sürecinde karşılaşılan en önemli bilimsel problemlerden biri, bileşiğin kimyasal ve fiziksel özellikleri arasında nasıl bir ilişki olduğudur (Qian ve ark., 2016). Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi, organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde, kimyasal reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde, temel durum geometrilerinin hesaplanmasında ve UV-Vis, IR ve NMR pikleri gibi spektroskopik verilerin tahmin edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Athira, 2017; Sheikhi ve ark., 2018).

Literatürde, azo boyarmaddelerinin birçok türevinin elektronik ve kimyasal özelliklerinin DFT analizlerini görmek mümkündür. Bu tez çalışmasında, Schiff bazları içeren azo boyarmaddelerinin yapısal ve spektroskopik verileri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) analizleri ile belirlenmiş ve ayrıca temel hal ve uyarılmış-hal dipol momentleri arasındaki ilişki de incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda akriloil grubu içeren yeni altı adet azo-azometin boyarmadde sentezlenmiş ve bileşiklerin yapıları ve UV-Vis, IR ve NMR spektroskopisi Kohn-Sham DFT yöntemi (B3LYP/6-311++g(2d,2p)) ile aydınlatılmıştır (Kohn ve ark., 1965). Boyarmaddelerin absorpsiyon özellikleri üzerine olan çözücü etkileri teorik ve deneysel olarak diklorometan (CH_2Cl_2 , apolar, aprotik), dimetilformamid (DMF,

polar, aprotik) ve etanol (EtOH, polar, protik) gibi farklı polariteye sahip çözücülerde incelenmiştir.

Ayrıca çalışmada, HOMO-LUMO orbital enerjileri, elektostatik potansiyel (ESP) haritaları, kimyasal sertlik ve bileşiklerin elektronegatifliği DFT hesaplamaları sonucunda rapor edilmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Azo boyarmaddeleri sp^2 hibritleşmesi yapmış olup, (-N=N-) grubu içeren bileşiklerdir. İçerdiği azo grubunun sayısına göre; -mono-, -bis-, -tris-, -tetrakis azo boyarmaddeleri olarak sınıflandırılırlar. Azo grupları benzen ve naftalin halkaları arasında yer aldığı gibi heteroaromatik ve enolleşebilen tautomerik yapılar arasında da bulunabilir (Zollinger, 1972).

Aromatik primer aminlerin diazolandırılmasının ilk iki basamağı bütün azo boyarmaddelerin elde edilmesinde kullanılan yöntemdir. Aminin sulu bir çözeltisi mineral asit varlığında sodyum nitrit ile $0^{\circ}C$ ' de diazonyum tuzuna dönüştürülür (Şekil 2.1.). Kullanılan asitin en az reaksiyon koşullarına göre aminin iki buçuk katı olması gerekir. Diazonyumun aromatik bileşiklerinin kenetlenmesinde kenetlenen pH=4-9 aralığında, enollerin için pH=7-9, fenoller için pH=9 olmalıdır (Zollinger, 1972).



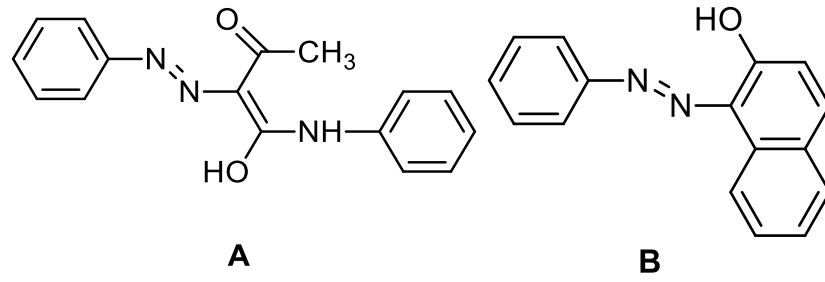
(X = Cl, Br, NO₃, HSO₄ v.b.)

Şekil 2.1. Diazonyum tuzu sentezi

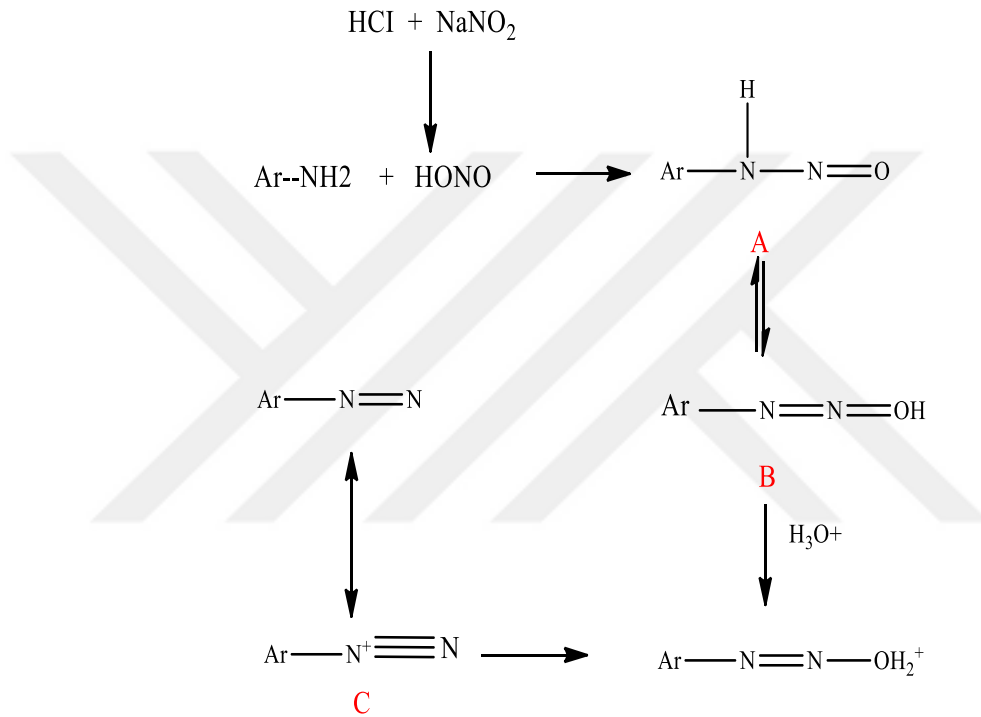
Diazonyum tuzunda elektron çekiçi gruplar ve kenetleme bileşiğinde de hidroksi ve amino gibi elektron verici gurupların olması durumunda kenetleme daha iyi gerçekleşir (Waring, 1990).

Boyarmaddeler sadece aromatik halkalar içeriyorsa karbosiklik (veya bazen de homosiklik) azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Buna karşın, bir veya daha fazla heterosiklik halka içermeleri durumunda (Şekil 2.2.), boyarmaddeler heterosiklik azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar (Waring, 1990).

Diazolama mekanizmasında nitroz asit, amin bileşiği ile tepkimeye girerek, *N*-Nitroz amin bileşiğini oluşturur A ve A bileşiğinin tautomerleşmesi sonucu diazo hidroksi B oluşur. Hidroksi grubunun protanlanmasıyla yapıdan su ayrılır ve diazonyum tuzu (C) elde edilir (Şekil 2.3.) (Waring, 1990).



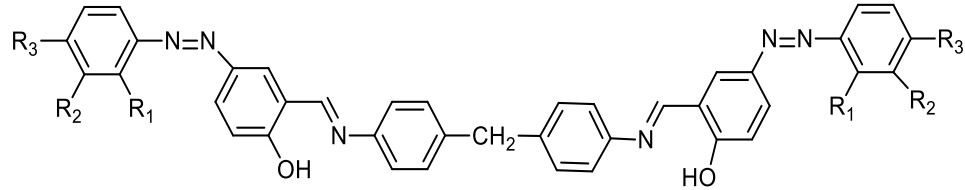
Şekil 2.2. Ticari olarak kullanılan heterosiklik yapılara örnekler



Şekil 2.3. Diazonyum tuzunun oluşum mekanizması

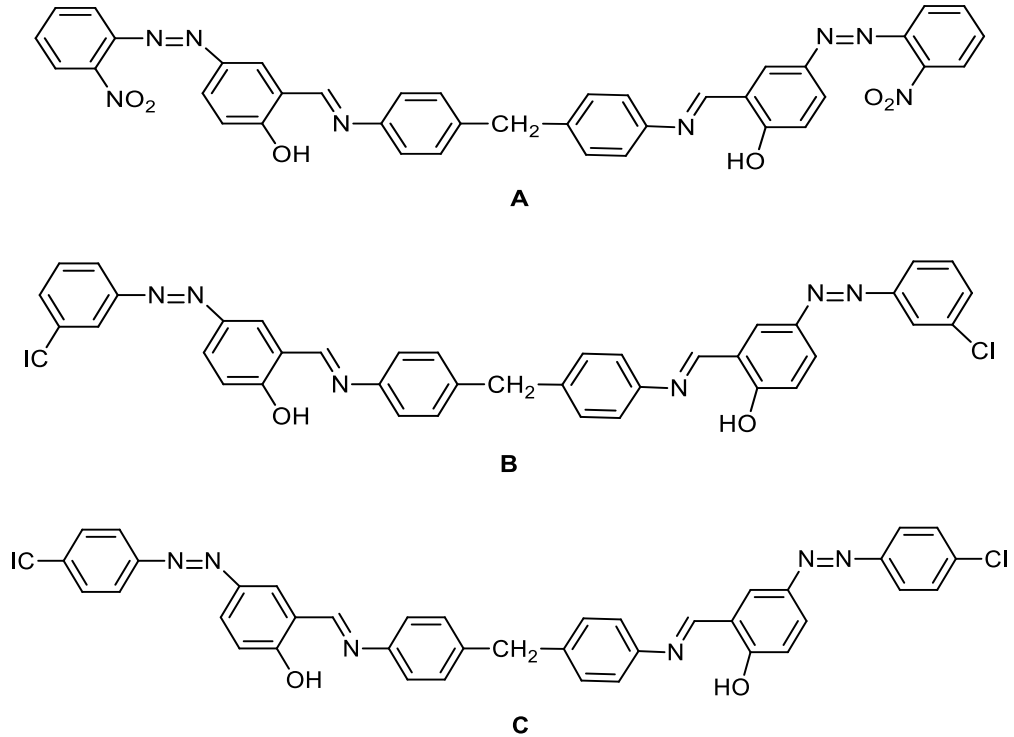
Azo dispers boyarmaddeleri, sentetik kumaşlarda olduğu gibi selüloz asetat boyarmaddelerinde de uzun bir geçmişe sahip olmaları nedeniyle ticari boyarmaddeler olarak pazarlanmaktadır. Bu boyarmaddeler oksokrom grup olarak hidroksil gurupları içeren fenolik kısma sahiptirler. Yeni bisazo-bisazometin dispers boyarmaddelerinin 2,2-{methylenebis[4,1-phenylenenitrilomethylidene]} (Schiff bazı) çeşitli aromatik aminlerin bağlanması ile hazırlanmıştır (Şekil 2.4.) (Patel, 2013). Schiff bazı 4,4'-diaminodifenilmetan (DDM)'e sahip 2-hidroksibenzaldehit'in kondenzasyonu ile hazırlanmıştır. Elde edilen (Şekil 2.5.) boyarmaddelerin yapısı elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. UV-Vis verileri DMF içerisinde incelenmiştir. DMF' de belirgin absorpsiyon pikleri

tespit edilmiş ve yapısal özellikleri açısından ele alınmıştır. Boyarmaddeler, polyester kumaş üzerine uygulandığında altın sarısı renginden kırmızımsı kahverengine tonlarında renkler elde edilmiş ve oldukça iyi ışık, yıkama, terleme, süblimasyon ve sürtünme haslıklarına sahip oldukları görülmüştür (Patel, 2013).



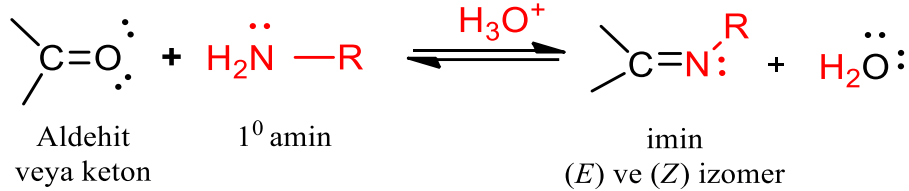
Şekil 2.4. Azo dispers boyarmaddelerinin sentez mekanizması

Dye No.	R ₁	R ₂	R ₃	Amines
D ₁	H	H	CH ₃	4-methylaniline
D ₂	H	H	H	Aminobenzene
D ₃	H	H	NO ₂	4-nitroaniline
D ₄	H	NO ₂	H	3-nitroaniline
D ₅	H	Cl	H	3-chloroaniline
D ₆	NO ₂	H	H	2-nitroaniline
D ₇	H	H	Cl	4-chloroaniline
D ₈	H	H	OH	4-hydroxyaniline
D ₉	H	OH	H	3-hydroxyaniline
D ₁₀	H	H	Br	4-bromoaniline



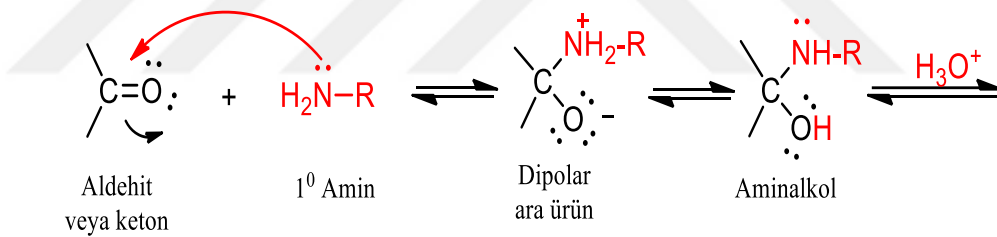
Şekil 2.5. Azo dispers boyarmaddelerine A,B ve C örnekler

Aldehit ve ketonlar birincil aminlerle (RNH_2) tepkime vererek, iminler ($\text{R}_1\text{CH}=\text{NR}$ veya $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$) olarak adlandırılan karbon azot ikili bağına sahip bileşikler oluştururlar (Solomons, 2002). Tepkime asitle katalizlenir ve ürün (*E*) ve (*Z*) izomerlerinin bir karışımı olarak oluşur (Şekil 2.6).



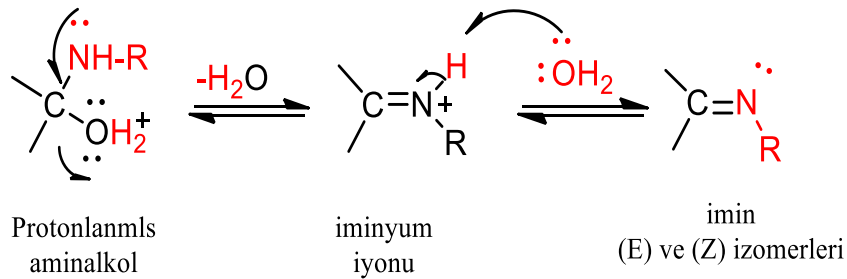
Şekil 2.6. Schiff bazının genel mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH' de yavaşır ve genel olarak pH=4-5' de en hızlı gerçekleşir. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol gurubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan gurubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH₂⁺ gruba) çevirir (Şekil 2.7.) (Solomons, 2002).



Amin karbonil gurubuna katılarak bir dipol düzgün dörtyüzlü ara ürün oluşturur.

Azottan oksijene molekül içi proton aktarımı aminalkolü oluşturur.



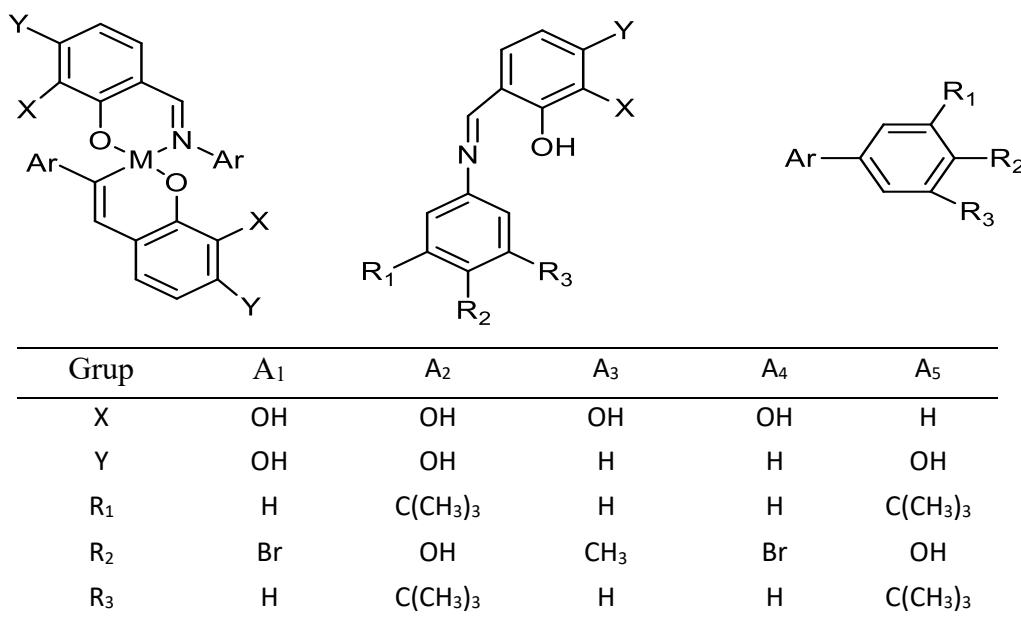
Oksijenin protonlanması iyi ayrılan bir gurup oluşturur. Bir su molekülünün kaybı iminyum iyonunu verir.

Bir protonun suya aktarılması imini oluşturur ve katalitik iyonu yeniden ortaya çıkarır

Şekil 2.7. Schiff bazının oluşum mekanizması

Primer aminlerin karbonil bileşikleri ile kondenzasyonu Schiff bazlarını verir. Son yıllarda, Schiff bazlarının geçiş metali komplekslerinin kimyası büyük ilgi görmektedir. Schiff bazları kiral substratların oluşmasını sağlayan, elektronik etkilerle metalin merkeze bağlanmasını, homojen veya heterojen katalizörlerin kararlılığını ve çözünürlüğünü artmasını sağlayan bileşiklerdir. Schiff bazı kompleksleri, biyokimyasal, analitik ve antimikrobiyal reaktifler olarak kullanıldıklarından geçmişte en çok çalışılan koordinasyon bileşiklerinden biri olmuştur. Golcu ve ark., tarafından yapılan çalışma (2005) triol ve diol Schiff bazlarının protonlanma sabitleri ile Cu^{2+} ve Cd^{2+} komplekslerinin kararlılık sabitleri belirlenmiştir (Golcu, 2005).

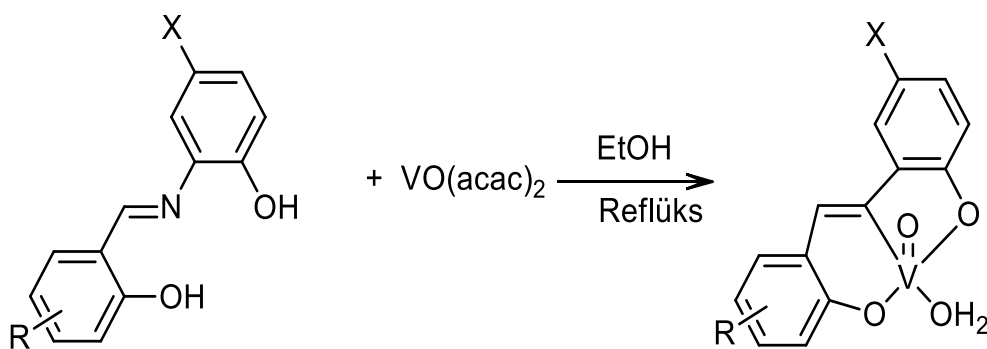
Elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri incelenmiş ve antimikrobiyel aktiviteleri sonucunda, metal ve ligandların Schiff bazları ile 1:2 oranında Cu^{2+} ve Cd^{2+} oluşturduğu tespit edilmiş (Şekil 2.8.). Ayrıca Schiff bazlarının Cd^{2+} komplekslerinin kuvvetli baz varlığında luminol ve dioksijen atomları arasında dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde yoğun bir keminülinans etkisi gösterdiği bulunmuş, bu etkinin kompleks ve ligandların protonlanma sabitleri ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir fakat kompleks ve ligandların belirgin bir antibakteriyel özelliği tespit edilememiştir (Golcu, 2005).



Şekil 2.8. Ligandların önerilen yapıları ve metal kompleksleri
(M: Cu(II) ve Cd(II))

Schiff bazları, farklı özelliklere sahip metal komplekslerinin elde edilmesini sağlayan ligandlardır. Farklı yükseltgenme basamaklarına sahip Schiff bazı komplekslerinin yüksek kararlılıkları, bu bileşiklerin oldukça geniş uygulama alanını sahip olmasına neden olmuştur. Bu tip ligandların bazıları ve metal kompleksleri organik bileşiklerin yükseltgenme tepkimelerinde ve elektrokimyasal indirgenme tepkimelerinde katalizör olarak kullanımları gibi önemli özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmışlardır (Kianfar, 2011).

Schiff baz komplekslerinin vanadyum kompleksleri bu alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Şekil 2.9.) ve bazı biyokimyasal süreci açıklığa kavuşturmak için model bileşikler olarak kullanılmışlardır. Bu alanda tridentat VO (IV) Schiff baz kompleksleri protein tirozin fosfatlar olarak, inhibitörler ve foto-indüklü DNA bölünme aktivitelerini gösterirler. Tridentat ONO Schiff Bazı ligandlarının VO (IV) kompleksleri sentezlenerek, IR (kızılötesi) spektroskopisi, UV-Vis ve element analizi ile yapıları karakterize edilmiştir. VO (IV) komplekslerinde ne kadar su bulunduğu termogravimetrik analizle tespit edilmiş ve analitik pik potansiyellerinde sübsitient farkı belirgin şekilde değiştiği tespit edilmiştir (Kianfar, 2011).



	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	L ⁷
R=	H	Br	5-NO ₂	5-MeO	4-MeO	3-MeO	H
X=	H	H	H	H	H	H	Cl

Şekil 2.9. Schiff bazlarının yapısı ve kompleksleri

Azo-azometinler $-N=N-$ (azo) ve $-CH=N-$ (imin) gruplarını içeren organik boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeleri endüstride, polyester, ipek, deri, yün, pamuk gibi çok çeşitli tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde boyarmadde olarak kullanılır (Sarigül, 2016).

Azo renklendiricileri amido-azo, oksii-azo, diazo, tetrazo ve diğer poliazo bileşiklerini içeren farklı formlarda sentezlenirler. Azo grubunun farklı metal iyonları ile koordine kovalent bağı oluşturma yeteneğine sahip olduğu ve metal tuzları ile azobenzen içeren bileşiklerinin varlığı uzun süredir bilinmektedir. Sarigül ve grubu tarafından yapılan çalışmada, yeni azo-azometin ligandları ($L^1H - L^3H$) ve bu ligandların Cu(II) kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi, kütle spektroskopisi, 1H ve ^{13}C NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır (Sarigül, 2016).

Cu(II) komplekslerinin yapısında, merkezi metal atomunun, iki azo-azometin grubunda yer alan iki fenolik oksijen atomu ve iki imin azot atomu ile koordine olduğu ve yapının bozulmuş karedüzlem geometriye sahip olduğu tespit edilmiştir. Azo-azometin ligandlarının moleküler yapıları, tek kristal X-ışın kırınımı çalışmaları ile belirlenmiştir.

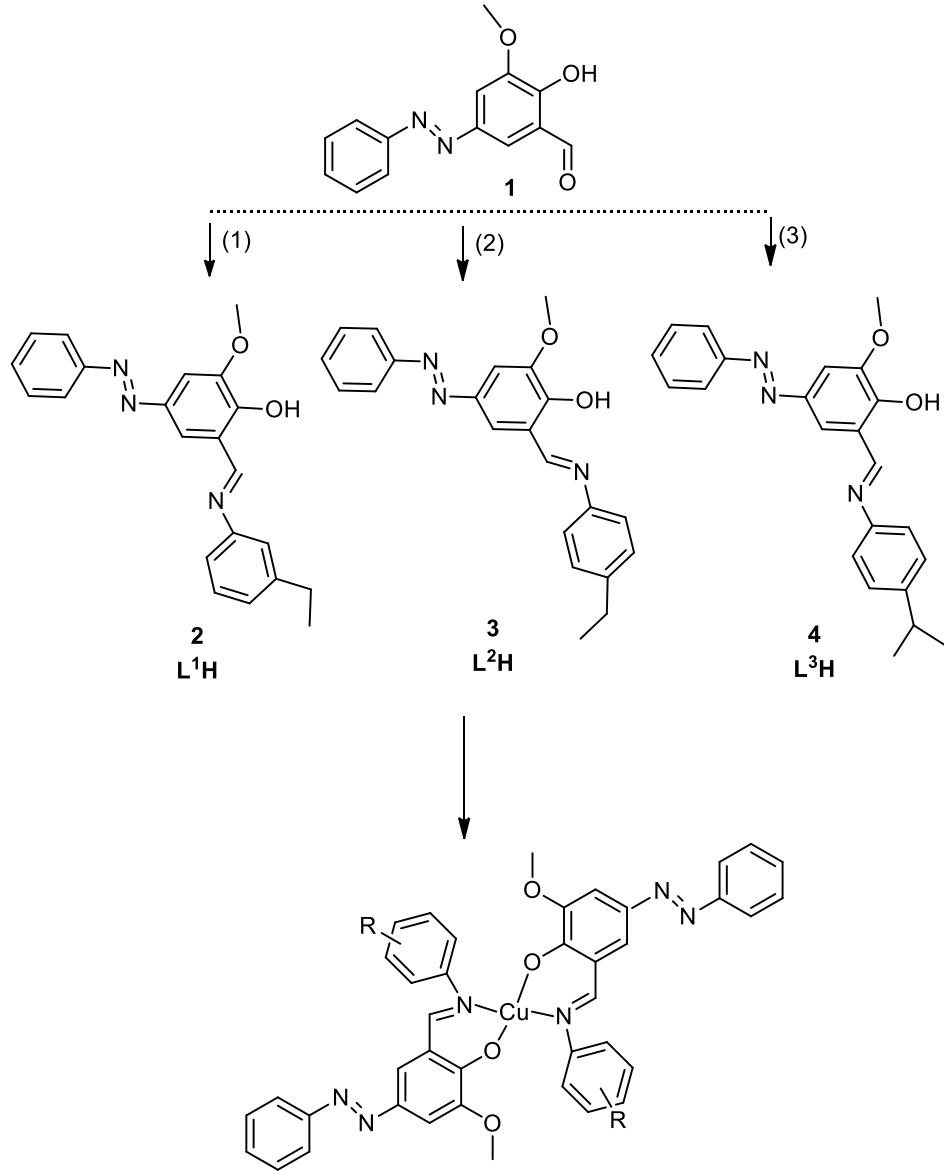
X-ışını verileri ile L^1H bileşiğinin katı halde keto-enamin tautomer formunu desteklediğini, L^2H ve L^3H bileşiklerinin isefenol-imin formunu desteklediği tespit edilmiştir. Biyolojik önemi nedeniyle çok sayıda azo-imin boyarmaddelerinin bakır(II) kompleksleri farklı şekillerde sentezlenmiştir (Şekil 2.10) (Sarigül, 2016).

Özkan (2015) ve grubu tarafından 5-[(4-etilfenil) diazenil]-2-hidroksibenzaldehit ve etan-1,2-diaminden türetilmiş ONNO donor azo-azometin ligand içeren azo kromofor grubunun Ni (II), Cu (II) ve Zn (II) kompleksleri hazırlanmış (Şekil 2.11) ve spektral yöntemler ile yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.12).

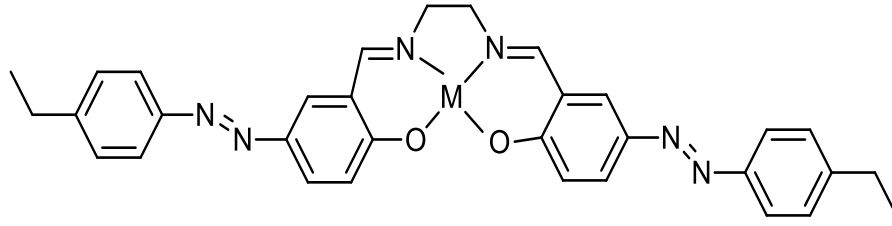
Elde edilen ligandların ve Ni (II), Cu (II) ve Zn (II) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarının molar absorpsiyonları 270-600 nm aralığındaki üç organik çözücüde (DMSO, DMF ve $CHCl_3$) incelenmiştir. Cu (II) kompleksinin [Cu (agen)] moleküler

yapısı tek kristal X ışını kırınımı ile belirlenmiştir. X-ışını verileri, kristalografik uygulanmış simetrisinin kompleks molekül için mevcut olmadığını göstermiştir (Ozkan, 2015).

Ligand $H_2(agen)$ ve metal kompleksleri radyasyon ile güçlü mavi emisyonlar sergilemiştir. Ligand ve kompleksleri için floresan kuantum verimleri ve uyarılmış hali elde edilmiştir. Metal iyonları ile kompleksleşme, yoğunluklarda ve kuantum veriminde artışa neden olmuştur (Ozkan, 2015).

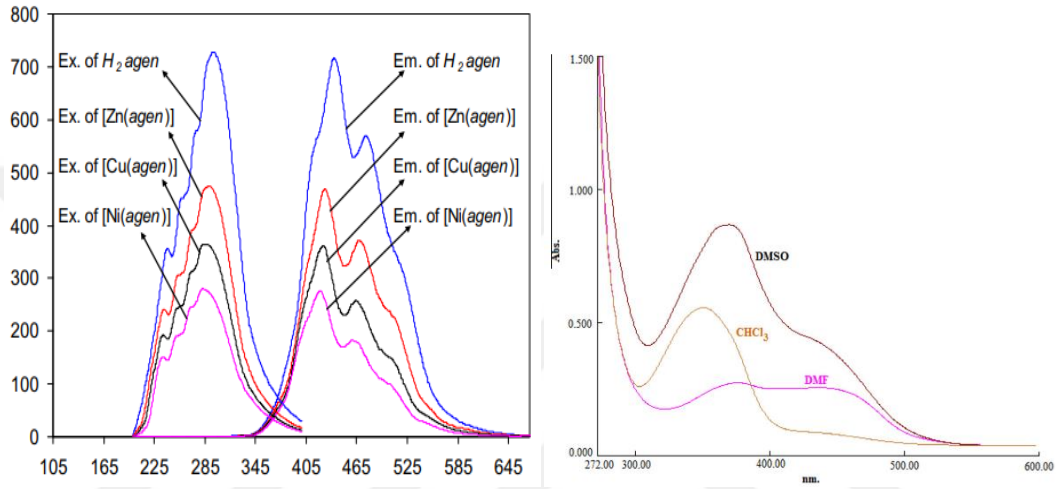


Şekil 2.10. Azo-azometin ligandlarının Cu (II) kompleksleri



Şekil 2.11. Metal iyonları ile kompleksleşme

(M: Ni (II), Cu (II) ve Zn (II))



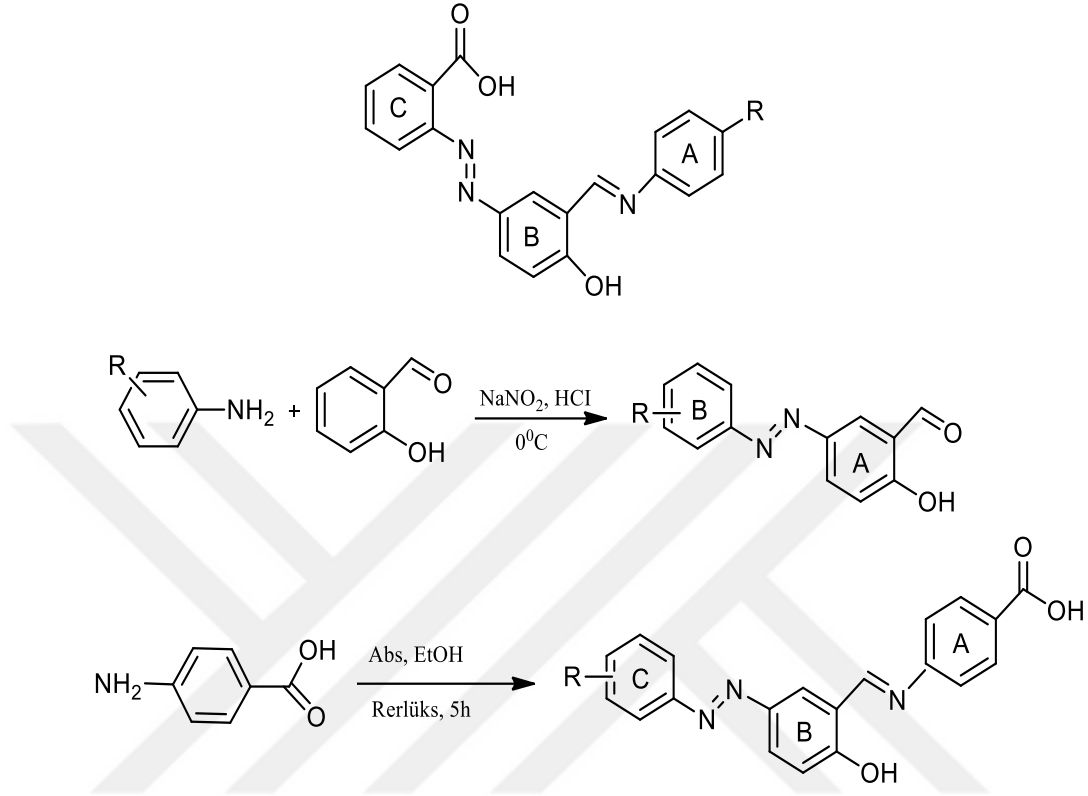
Şekil 2.12. Fotoluminesans spektrumları ve H₂agenin UV-spektrumları

4-(((E)-1-{2-hidroksi-5-[(E)-2-(aryl)-1-diazenyl]fenil} metiliden) amino] benzoik asit ile 2-hidroksi-5-[(E)-(aryldiazenyl)] benzaldehit türevlerinin tepkimesi sonucu elde edilen bazı imin grubu içeren azo-benzoik asit yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-VIS ve IR spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır (Basu Baul, 2009).

Çözücü varlığında farklı türlerin yapılarını karakterize etmek ve deneysel verileri karşılaştırmak için UV-VIS absorpsiyon spektrumları, hem saf organik çözücüler içerisinde hem de bir baz varlığında çözücü karışımları kullanılarak elde edilmiştir (Basu Baul, 2009).

Çözelti içerisinde meydana gelen hem asit-baz ayrışması hem de azo-hidrazon tautomerlerinin, çözücünün bileşimine ve ortamın pH'ına bağımlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Bileşiklerin moleküler yapıları ve temel durum geometrileri, B3LYP

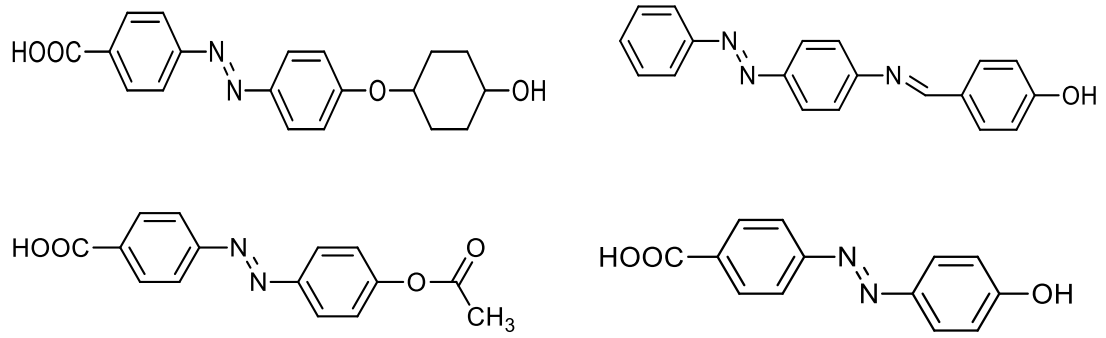
yöntemi ve 6-31G (d) temel seti kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 2.13) (Basu Baul, 2009).



Şekil 2.13. 2 - {(E) -4-hidroksi-3 - [(E) -4- (aril) iminometil] fenildiazenil} benzoik asidin genel yapısı, reaksiyon şemaları

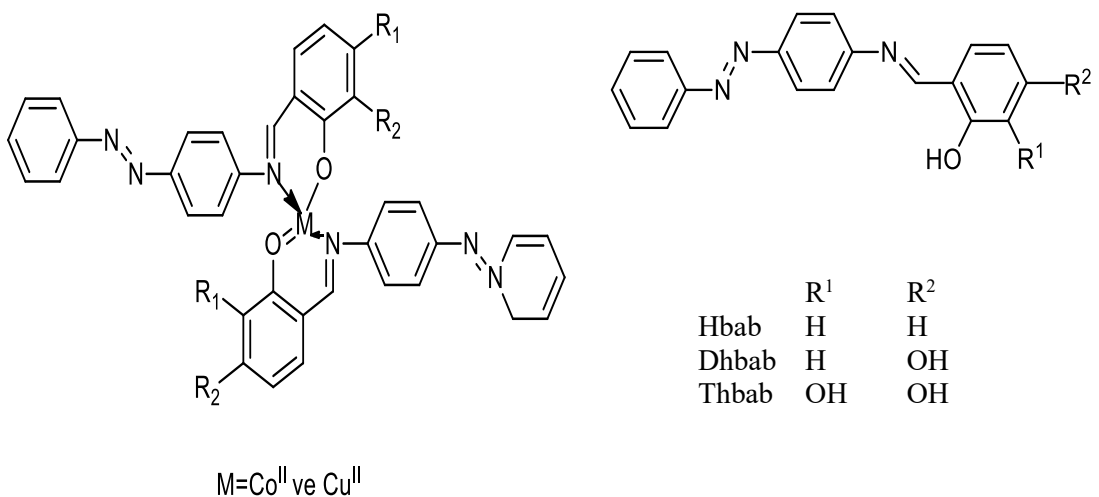
Hidroksi ve karboksi grubu içeren bir dizi azobenzen bileşikleri sentezlenmiştir. UV-vis ve floresan spektroskopisi ile yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.14.). Azo bileşiklerinin cis-trans izomerlerinin ve absorpsiyon davranışlarının ortam koşullarından oldukça fazla etkilendiği tespit edilmiştir. Özellikle azo benzen yapılarında hidroksil gruplarının bulunması durumunda, NaOH ya da polimerik bir baz ile proton çıkarılması (deprotonasyon) sonucunda bileşiklerin spektral davranışlarının belirgin bir şekilde değiştiği tespit edilmiştir (Oertel, 2009).

Kuvvetli bir batokromik kayma yani uzun dalga boyuna kayma tespit edilmiştir. Ayrıca, azobenzen bileşiklerinin cis-trans izomerleşme davranışı üzerinde farklı çözücülerin ve farklı polimerik matrislerin etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, polimer karışımlarının etkileşimleri için azo boyarmaddelerinin kullanımı araştırılmıştır (Oertel, 2009).



Şekil 2.14. Azo bileşiklerinin trans-cis izomerleşme davranışı

İspir (2009) tarafından yapılan çalışmada, *p*-Aminoazobenzenin salisilaldehit, 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit ile tepkimesi sonucu azo (-N=N-) ve imin ($\geq\text{C}=\text{N}$) grubu içeren ligandları sentezleyerek bunların mononükleer Co (II) ve Cu (II) metal kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin yapıları UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$, elemental analiz, kütle spektroskopisi, IR spektroskopisinden faydalanılarak aydınlatılmıştır. Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin boyarmaddelerdeki O ve N atomu üzerinden koordine olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin (Şekil 2.15) antibakteriyel aktivitesi disk difüzyon metoduna göre belirlenmiştir. Boyarmaddelerin mikroorganizmalara karşı aktif olmadığı fakat aynı koşullarda metal komplekslerinin mikroorganizmalara karşı çok aktif olduğu görülmüştür (İspir, 2009)



Şekil 2.15. Schiff baz ligandları ve Schiff bazlı ligandların Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

p-Hidroksibenzaldehit (Merck %98), *p*-metilanilin (Aldrich %99.6), toluen (Merck %99.8) ve asetik asit (Sigma-Aldrich \geq %99.7), akriloil klorür (Aldrich \geq %97), metalik sodyum (Aldrich %99), THF (Sigma-Aldrich \geq %99.9), etilalkol (Sigma-Aldrich %95.0), hidroklorik asit (Sigma-Aldrich %37), sodyum hidroksit (Sigma-Aldrich %99-100), anilin (Sigma-Aldrich \geq 99.5%), *p*-kloranilin (Aldrich %98), *p*-floranilin (Aldrich %99), *p*-nitroanilin (Aldrich \geq %99), *p*-hidroksianilin (Aldrich \geq %98), sodyum nitrat (Sigma-Aldrich \geq 99.0%), DMF (Sigma-Aldrich 99.8%), sodyumasetat (Sigma-Aldrich $>$ 99%), diklorometan (SigmaAldrich \geq 99.8%) kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Elementel (C, H ve N) analizleri, LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı (LECO Corporation, US) kullanılarak ODTÜ Merkezi Laboratuvarlarında yapılmıştır.

UV-Vis spektrumları, EtOH, CH₂Cl₂ ve DMF gibi çözücüler içinde 1×10^{-5} mol / L boyarmadde konsantrasyonlu bir Genesys 10S UV-Vis spektrofotometresi (Thermo Scientific, UK) kullanılarak elde edilmiştir.

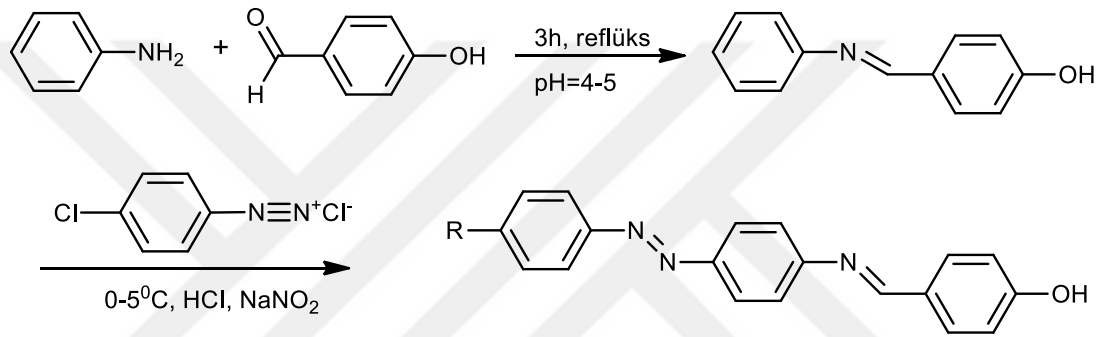
Kızıl ötesi spektrumları, 4000-650 cm⁻¹ aralığında Class 1 Lazer Product FTIR (Thermo Scientific, US) ATR cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak döteryumlanmış dimetilsülfoksit (d₆-DMSO) içeren bir AC 400 (400 MHz) NMR spektrometresi (Bruker, Almanya) kullanılarak elde edilmiştir. Erime noktasını belirlemek amacıyla Stuart Melting Point 30, dijital göstergeli alet ile saptanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Sentez

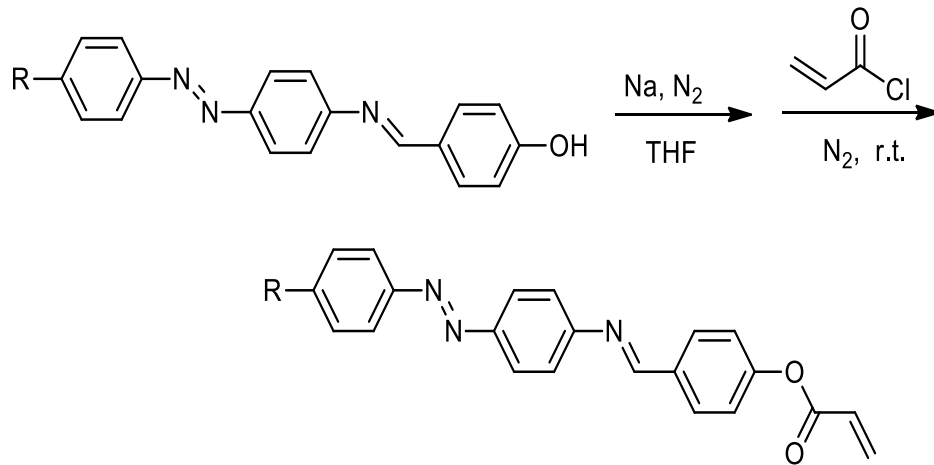
Bu tez çalışmasında, başlangıç bileşiği olarak *p*-hihroksibenzaldehit ve anilin kullanılarak *p*-hidroksibenzilinden anilin elde edilmiştir. Elde edilen *p*-hidroksibenzilinden anilin; *p*-metil anilin, *p*-hidroksianilin, anilin, *p*-kloranilin, *p*-floranilin, *p*-nitroanilin diazonyum tuzları ile 0-5°C'de etkileştirilerek azo-imin bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Azo-imin bileşiklerinin sentezi

(R: -CH₃(II), -OH(III), -H(IV), -Cl(V), -F(VI), -NO₂(VII))

Sentezlenen azo-imin bileşikleri THF içerisinde önce metalik sodyum (N₂ ortamında) sonra akriloil klorür ile etkileştirilmeleri sonucunda akriloil türevli azo-imin bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Akriloil türevli azo-imin bileşiklerinin sentezi

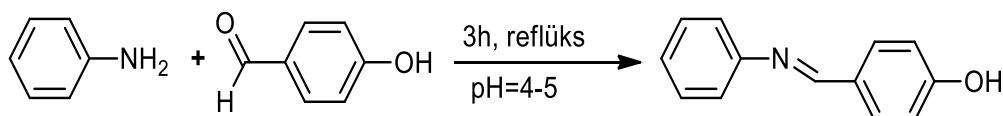
(R: -CH₃(VIII), -OH(IX), -H(X), -Cl(XI), NO₂(XII))

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4. 1. Sentez Çalışmaları

4.1.1. (E)-4-((fenilimino)metil)fenol (I) sentezi

p-Hidroksi benzaldehit (1,22 g; 0,01 mol; MA: 122 g/mol) 35 mL etanol içerisinde çözüldü, çözeltiliye anilin (0,93 g; 0,01 mol; MA: 93 g/mol) ve 4-5 damla asetik asit (pH=4-5) eklendi ve 3 saat reflüks (geri soğutucu altında kaynatma) yapılarak oluşan madde çökmesi için buzdolabında bekletildi. Oluşan ürün (Şekil 4.1) yıkanarak, süzüldü ve kurutuldu. Toluen ile saflaştırıldı. Verim: %78; E.N.: 185-186°C IR: $\nu=3200-2673$ (br, O-H), 3042 (C-H arom.), 1602 (-CH=N-), 1573 (-C=C-), 1283 cm^{-1} (-C-O). ¹H-NMR (d₆-DMSO, ppm): $\delta= 10.12$ (s, H1), 8.45 (s, H4), 7.76 (d, J=8.8 Hz, H3), 7.38 (t, J=5.2 Hz, H7), 7.21 (d, J=4.0 Hz, H6), 7.18 (d, J=4.0 Hz, H5), 6.89 (d, J=8.8Hz, H2). ¹³C-NMR (101 MHz, d₆-DMSO) δ 152.92 (C1), 152.34 (C5), 143.26 (C6), 129.85(C3, C9), 129.65 (C8), 125.65 (C4), 122.17 (C7),113.84 (C2).



Şekil 4.1. (E)-4-((fenilimino)metil)fenol sentezi

Molekül formülü: C₁₃H₁₁NO

Analitik hesaplama için (%) : C 79.16, H 5.62, N 7.10

Bulunan: C 78.85, H 5.47, N 7.07

4.1.2. (E)-4 -[[[4 - [(4-metil fenil) azo] fenil] imino] metil] fenol (II) sentezi

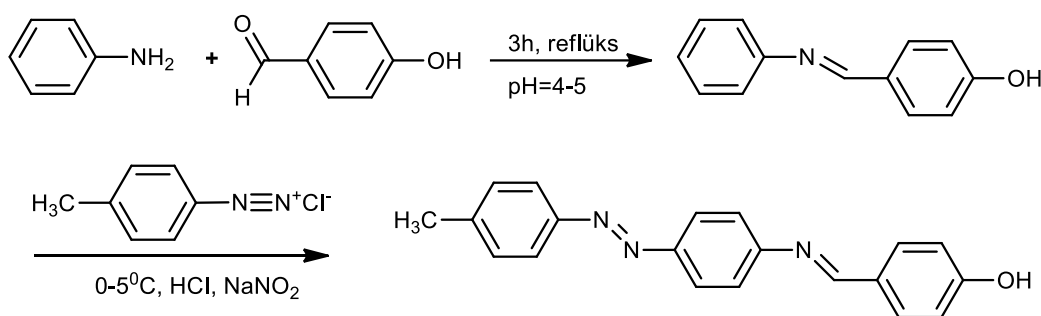
p-Metilanilin (1,0 g; 9,33 mmol), 40 mL saf su ve derişik HCl asit (2.4 mL; 27.9 mmol) çözeltilisinde çözümlenerek, 0-5°C' a kadar soğutuldu. NaNO₂ (0,64 g; 9,33 mmol) 4 mL saf suda çözümlenerek, 0-5°C' a kadar soğutulduktan sonra, *p*-metildiazonyum klorür çözeltilisine karıştırılarak yavaş yavaş 0-5°C' de ilave edildi. Diazolama işlemi yarım saat daha karıştırılarak tamamlandı. (1,84 g; 9,33 mmol)

(*E*)-4-((fenilimino) metil) fenol 25 mL DMF’ de çözülerek, 0-5°C’ a soğutuldu. Diazoniyum tuzu çözeltisi üzerine yavaş yavaş (0-5°C) ilave edildi ve 5 g sodyum asetat ile çözelti tamponlanarak 3 saat soğuk ortamda karıştırıldı. 3 saat karışıktan sonra 1M’ lık HCl çözeltisi ile pH=4-5’ e getirildi. Bir gece buzdolabında bekletilen ürün saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen ürün (Şekil 4.2) etilalkol-su ile saflaştırıldı.

Verim: %68, E.N.: 110-111°C IR: $\nu=3551-3071$ (br, O-H), 3039 (C-H arom.), 2913, 2872 (-C-H, Aliph.), 1602 (-CH=N-), 1652, 1573 (-C=C-), 1514, 1442 (-N=N-), 1283 cm^{-1} (-C-O).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm) $\delta=$ 12.01 (s, H1), 7.97 (s, H4), 7.81 (m, H3), 7.68 (m, H8), 7.43 (m, H6), 7.37 (m, H5), 7.08 (m, H9), 6.67 (m, H2), 1.91 (s, H10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta=$ 169.08 (C1), 162.56 (C5), 156.45 (C6), 152.52 (C9), 147.89 (C13), 142.68 (C8), 141.57 (C10), 130.35 (C3), 129.83 (C12), 122.80 (C11), 125.41 (C4), 123.95 (C7), 119.58 (C2), 21.45 (C14).



Şekil 4.2. (*E*)-4 - [[4 - [(4-metilfenil) azo] fenil] imino] metil] –fenol sentezi

Molekül formülü: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$

Analitik hesaplama için (%) : C 76.17, H 5.43, N 13.12

Bulunan: C 75.74, H 5.28, N 12.65

4.1.3. (*E*)-4-[[[4 - [(4-hidroksi fenil) azo] fenil] imino] metil] fenol (III) sentezi

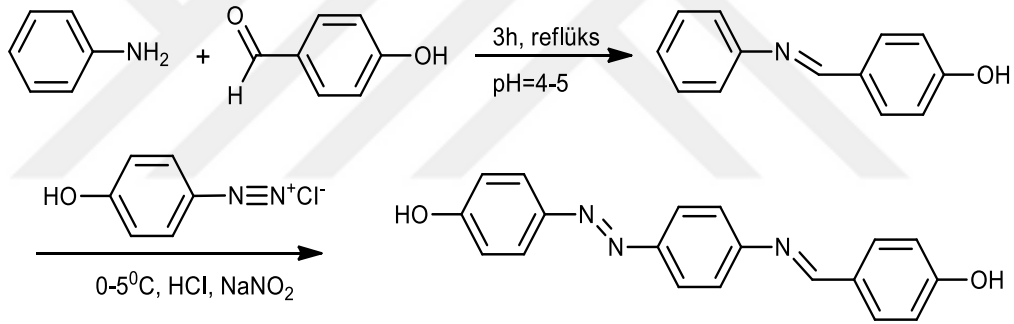
Deney (II) numaralı bileşiğin sentezine benzer şekilde, *p*-hidroksi anilin (1,0 g; 9,17 mmol), 40 mL saf su, derişik HCl (2,66 mL; 32,0 mmol) ve NaNO_2 (0,632 g; 9,17

mmol) ile diazolandırıldıktan sonra (1,80 g; 9,17 mmol) (*E*)-4- ((fenilimino) metil)-fenol ile kenetlenme tepkimesi sonucu gerçekleştirildi (Şekil 4.3).

Verim: %81; E.N: 186-188°C IR: $\nu = 3473-3087$ (br, O-H), 3042 (C-H arom.), 1602 (-CH=N-), 1612, 1573 (-C=C-), 1514, 1442 (-N=N-), 1283, 1240, 1163 cm^{-1} (-C-O).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm) $\delta = 10.13$ (s, H1), 8.45 (s, H4), 7.79 (m, H3), 7.76 (m, H8), 7.20 (m, H6), 7.39 (m, H5), 6.90 (m, H9), 6.87 (m, H2), 10.13 (s, H10, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 164.12$ (C1, C13), 160.41 (C5), 152.29 (C9), 156.30 (C6), 145.59 (C10), 143.89 (C8), 131.05 (C3), 129.44 (C12), 124.81 (C4), 124.78 (C11), 121.34 (C7), 116.37 (C2).



Şekil 4.3. (*E*)-4- [[[4 - [(4-hidroksifenil) azo] fenil] imino] metil] -fenol sentezi

Molekül formülü: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$

Analitik hesaplama için (%) : C 71.91, H 4.76, N 13.24;

Bulunan: C 71.25, H 4.58, N 13.04

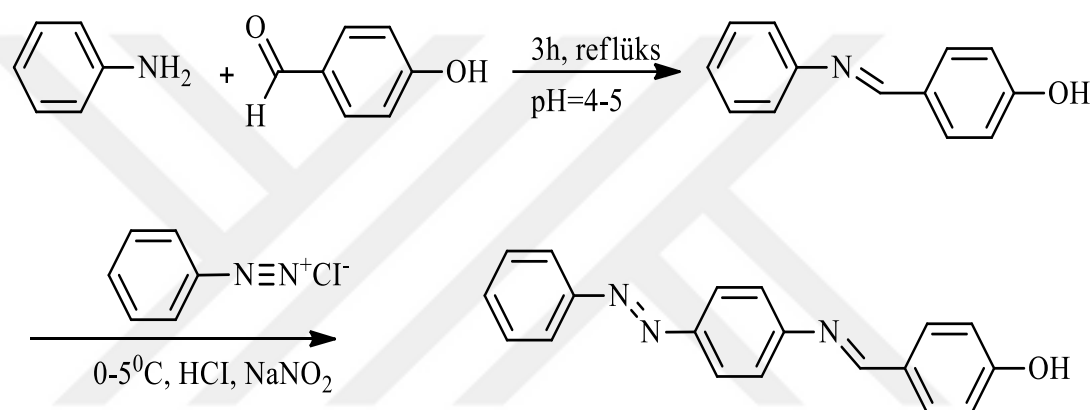
4.1.4. (*E*)-4 -[[[4 -[(4-fenil azo] fenil] imino] metil] fenol (IV) sentezi

Deney (II) numaralı bileşiğin sentezine benzer şekilde anilin (1,0 g; 0,01 mol) 40 mL saf su ve derişik HCl asit (3,104 ml; 0,035 mol) çözeltisinde çözülerek 0-5°C' a kadar soğutuldu. NaNO_2 (0,738 g; 0,01mol) ile diazolandırıldıktan sonra (2,107 g; 0,01 mol) (*E*)-4-((fenilimino)metil)fenol ile kenetlenme tepkimesi gerçekleştirildi (Şekil4.4).

Verim: %75; E.N.: 7 8-80°C, IR: ν = 3483-3085 (br, O-H), 3041(C-H arom.), 1602 (-CH=N-), 1595 (-C=C-), 1504, 1478 (-N=N-), 1239, 1137 cm^{-1} (-C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, ppm) δ = 6.10 (s, H1), 7.76 (s, H4), 7.69 (m, H3), 7.49 (m, H8), 7.49 (m, H6), 7.41 (m, H5), 7.38 (m, H9), 6.69 (m, H2), 7.44 (m, H10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, d_6 -DMSO): δ =153.34 (C1,C6), 152.92 (C5, C9), 145.59 (C10), 143.26 (C8), 130.36 (C13), 129.85 (C3), 129.65 (C12), 125.65 (C4), 122.52 (C11), 122.16 (C7), 113.84 (C2).



Şekil 4.4. (E)-4-[[[4-[(4-fenil azo] fenil] imino] metil] fenol sentezi

Molekü formülü: C₁₉H₁₅N₃O

Analitik hesaplama için (%): C 75.73, H 5.02, N 13.94

Bulunan: C 74.48, H 4.92, N 13.17

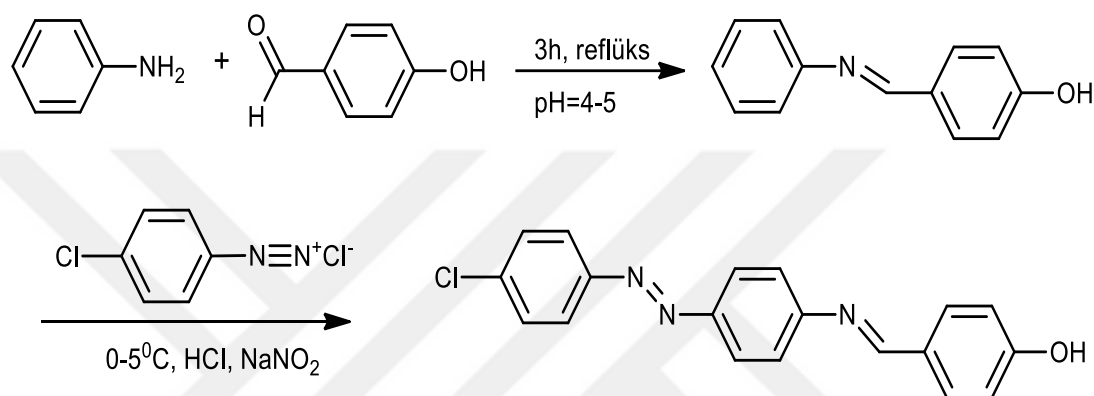
4.1.5. (E)-4 -[[[4 - [(4-klor fenil) azo] fenil] imino] metil] fenol (V) sentezi

Deney (II) numaralı bileşiğin sentezine benzer şekilde *p*-klor anilin (1 g; 7,87 mmol) 40 mL saf su ve derişik HCl asit (2,28 ml; 0,027 mol), NaNO₂ (0,54 g; 7,87 mmol) ile diazolandırıldıktan sonra (1,55 g; 7,87 mmol) (E)-4-((fenilimino)metil)fenol ile kenetlenme tepkimesi sonucu deney gerçekleştirildi (Şekil 4.5).

Verim: %73; E.N.: 72-74°C IR: ν =3301-2648 (br, O-H), 3044 (C-H arom.), 1602 (-CH=N-), 1670, 1574 (-C=C-), 1515, 1443 (-N=N-), 1285, 1164 cm^{-1} (-C-O), 840 (-C-Cl).

$^1\text{H-NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$, ppm) δ = 12.58 (s, H1), 8.73 (s, H4), 7.75 (m, H3), 7.66 (m, H8), 7.28 (m, H6), 7.44 (m, H5), 7.04 (m, H9), 6.69 (m, H2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): δ =153.73 (C1), 153.34 (C5), 152.92 (C6), 152.57 (C9), 151.12 (C13), 143.22 (C10), 131.52 (C8), 129.73 (C12), 128.96 (C3), 125.92, 125.57 (C4), 122.82 (C11), 122.17 (C7), 113.77 (C2).



Şekil 4.5. (*E*)-4-[[[4 - [(4-klor fenil) azo] fenil] imino] metil] -fenol sentezi

Molekül formülü: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$

Analitik hesaplama için (%): C 67.96, H 4.20, N 12.51

Bulunanan: C 67.24, H 4.14, N 11.73

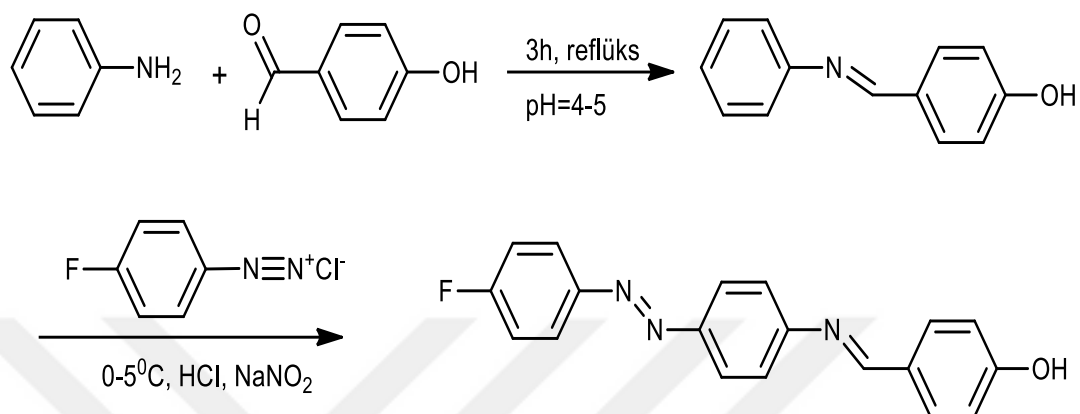
4.1.6. (*E*)-4 - [[[4 - [(4-flor fenil) azo] fenil] imino] metil] fenol (VI) sentezi

Deney (II) numaralı bileşiğin sentezine benzer şekilde *p*-flor anilinin (1,0 g; 8,99 mmol) 40 mL saf su ve derişik HCl asit (2,615 ml; 0,031 mol) NaNO_2 (0,620 g; 8,99 mmol) ile diazolandırıldıktan sonra, (1,77 g; 8,99 mmol) (*E*)-4-((fenilimino)metil) fenol ile kenetlenme tepkimesi sonucu gerçekleştirilmiştir (Şekil4.6).

Verim: %76,8; E.N.: 71-72°C. IR: ν = 3386-2745 (br, O-H), 3042 (C-H arom.), 1602 (-CH=N-), 1572 (-C=C-), 1514, 1443 (-N=N-), 1283, 1163 cm^{-1} (-C-O), 1193 (-C-F).

$^1\text{H-NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$, ppm) δ = 12.45 (s, H1), 8.45 (s, H4), 7.79 (m, H3), 7.54 (m, H8), 7.24 (m, H6), 7.41 (m, H5), 7.03 (m, H9), 6.87 (m, H2).

^{13}C -NMR (101 MHz, d_6 -DMSO) δ =163.75 (C1), 160.43 (C13), 161.04 (C5), 152.46 (C9), 150.14 (C6), 146.84 (C10), 142.30 (C8), 131.14 (C3), 129.16 (C12), 125.71 (C4), 122.83 (C7), 121.33 (C11), 116.56 (C2), 114.56 (C12).



Şekil 4.6. (E)-4 - [[4 - [(4-flor fenil) azo] fenil] imino] metil] -fenol Sentezi

Molekül Formülü: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{FN}_3\text{O}$

Analitik Hesaplamaları için (%): C 71.46, H 4.42, N 13.16

Bulunan: C 71.34, H 4.38, N 1

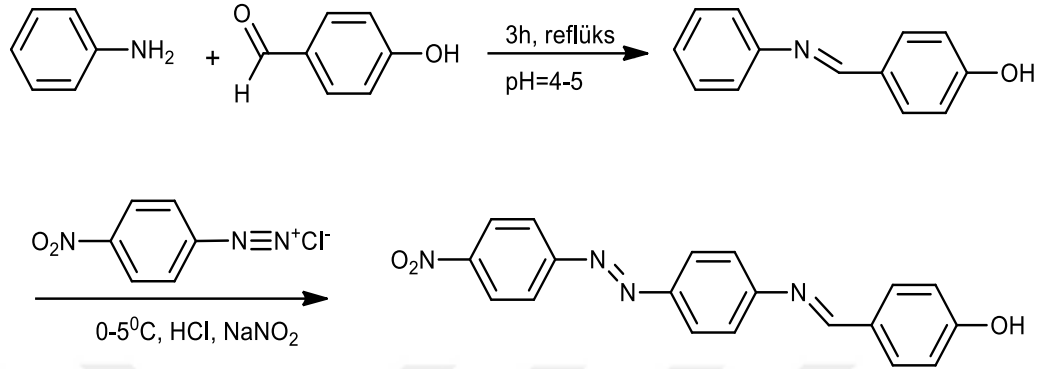
4.1.7. (E)-4 - [[4 - [(4-nitro fenil) azo] fenil] imino] metil]fenol (VII) sentezi

Deney (II) numaralı bileşiğin sentezine benzer şekilde *p*-nitro anilin (1,0 g; 7,24 mmol) 40 mL saf su ve derişik HCl asit (2,10 ml; 0,025 mol) ile çözüldükten sonra NaNO_2 (0,49 g; 7,24 mmol) ile diazolandırıldı. (1,42 g; 7,24 mmol) (E)-4- ((fenilimino)metil)fenol ile kenetleme tepkimesi sonucu deney gerçekleştirildi. (Şekil 4.7).

Verim: %77; E.N.: 128-130°C. IR: ν = 3544-3068 (br, O-H), 3047 (C-H arom.), 1602 (-CH=N-), 1572 (-C=C-), 1514, 1442 (-N=N-), 1484, 1388 (-NO₂), 1283, 1163 cm^{-1} (-C-O).

^1H -NMR (d_6 -DMSO, ppm) δ = 13.03 (s, H1), 8.29 (s, H4), 7.60 (m, H3), 7.58 (m, H8), 7.47 (m, H6), 7.50 (m, H5), 7.53 (m, H9), 7.34 (m, H2).

^{13}C -NMR (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 163.77 (C1), 158.41 (C5), 153.35 (C9), 152.04 (C6), 149.63 (C13), 142.00 (C10), 141.67 (C8), 130.16 (C3), 126.39 (C11), 126.19 (C4), 123.95 (C12), 121.73 (C7), 114.25 (C2).



Şekil 4.7. (*E*)-4 - [[4 - [(4-nitro fenil) azo] fenil] imino] metil] -fenol sentezi

Molekül formülü: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$

Analitik hesplama için (%): C 65.89, H 4.07, N 16.18

Bulunanan: C 65.38, H 3.96, N 15.64

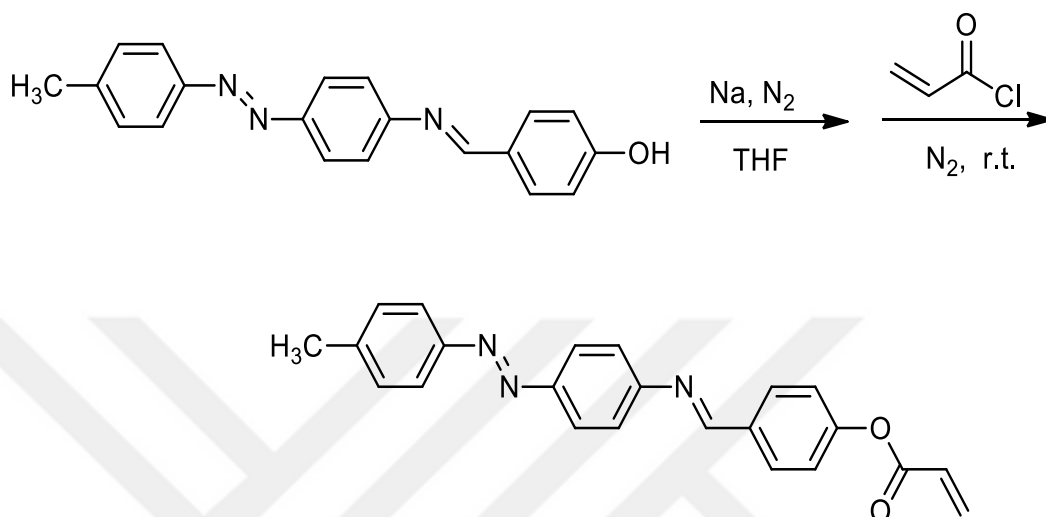
4.1.8. (*E*)-4 -[[[4- [4'-metil]fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat (VIII) sentezi

(*E*)-4 - [[4-[(4-metilfenil) azo] fenil] imino] metil]fenol (1.0 g; 3.04 mmol) susuz THF (40 mL) içinde çözülerek, üzerine metalik sodyum (69 mg; 3.04 mmol) ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında N_2 atmosferinde 24 saat karıştırıldı ve elde edilen sodyum tuzuna oda sıcaklığında akriloyl klorür (0.245 mL; 3.04 mmol) ilave edildi ve 4 saat karıştırıldı. Koyu kırmızı ürün (Şekil 4.8.) evapore edilerek THF / su ile saflaştırıldı.

Verim: % 43 mp: yağimsı ürün IR (cm^{-1}): ν = 3053(C-H arom.), 2972, 2883 (aliph. C-H), 1749 ($>\text{C}=\text{O}$), 1671(-C=C-), 1594 (-CH=N-), 1540, 1411 (-N=N-), 1249, 1045 cm^{-1} (-C-O).

^1H -NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ = 1.23 (s, H1), 7.98 (m, H4), 7.95 (s, H6), 7.88 (m, H3), 7.78 (m, H7), 7.40 (m, H5), 7.05 (m, H2), 6.68 (m, H8), 6.33 (d, $J=17.3$ Hz, H11), 5.80 (d, $J=10.9$ Hz, H9), 5.72 (m, H10).

^{13}C NMR (101 MHz, d_6 -DMSO): δ = 21.3 (C1), 141.7 (C2), 130.4 (C3), 123.9 (C4), 148.0 (C5), 150.5 (C6), 124.1 (C7), 122.8 (C8), 150.8 (C9), 162.8 (C10), 129.8 (C11), 129.06 (C12), 120.1 (C13), 162.8 (C14), 164.1 (C15), 129.4 (C16), 132.3 (C17).



Şekil 4.8. (*E*)-4- [[4- [4'-metil]fenilazo] fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi

Molekül formülü: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$

Analitik hesaplama için (%): C 74.78, H 5.18, N 11.37

Bulunan: C 74.23, H 5.09, N 10.87

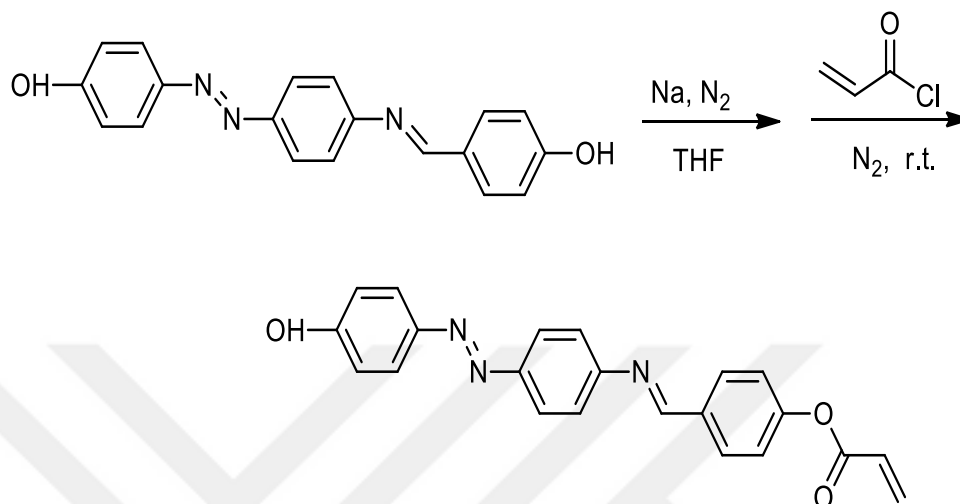
4.1.9. (*E*)-4-[[[4-[4'-hidroksi fenilazo] fenil]imino]metil] fenil-2-propenoat (IX) sentezi

(*E*)-4- [[4- [(4-hidroksifenil) azo] fenil] imino] metil]-fenol (1.0g; 3.019 mmol) ve akriloil klorür (0,254 ml; 3.019 mmol) kullanılarak (VIII) numaralı bileşiğin sentezine benzer şekilde sentezlendi (Şekil 4.9).

Verim: %52 mp: yağsız ürün, IR(cm^{-1}): ν = 3584-3180 (br, O-H), 3046 (C-H arom.), 2921 cm^{-1} , 2875 (Aliph. C-H), 1749 ($>\text{C}=\text{O}$), 1662 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1572 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1513, 1442 ($-\text{N}=\text{N}-$), 1284 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}$).

^1H -NMR (d_6 -DMSO, ppm): δ = 9.71 (s, H1), 8.13 (s, H6), 7.89 (s, H4), 7.89 (m, H3), 7.69 (m, H7), 7.69 (m, H5), 6.94 (m, H2), 6.94 (m, H8), 6.51 (m, H11), 5.97 (m, H9), 5.44 (m, H10).

^{13}C NMR (101 MHz, d_6 -DMSO): δ = 163.1 (C2), 112.3 (C3), 128.3 (C4), 148.5 (C5), 149.0 (C6), 128.3 (C7), 116.3 (C8), 152.0 (C9), 164.4 (C10), 130.0 (C11), 132.3 (C12), 128.5 (C13), 160.4 (C14), 164.4 (C15), 129.1 (C16), 132.1 (C17).



Şekil 4.9. (*E*)-4 - [[[4- [4'-hidroksi fenil azo] fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi

Molekül Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$

Elementel Analiz Hesaplamalar için: C 71.15, H 4.61, N 11.31

Bulunan: C 70.96, H 4.35, N 10.54

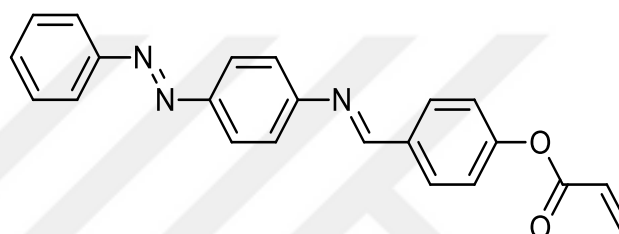
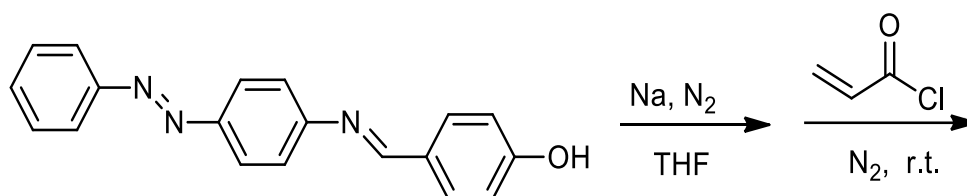
4.1.10. (*E*)-4- [[[4- [4 fenilazo] fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat (X) sentezi

[(*E*)-4-((fenilimino)metil)fenol]] (1.0g; 3.173 mmol) ve akriloyl klorür (0,267 mL 3.173 mmol) kullanılarak (VIII) nolu bileşiğe benzer şekilde sentezlendi (Şekil 4.10).

Verim: %56 mp: yağmsı ürün, IR (cm^{-1}): ν = 3134 (C-H arom.), 2924 cm^{-1} , 2850 (Aliph. C-H), 1740 ($>\text{C}=\text{O}$), 1668 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1598 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1541 cm^{-1} , 1411 ($-\text{N}=\text{N}-$), 1248 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}$).

^1H -NMR (d_6 -DMSO, ppm): δ = 7.92 (s, H6), 7.92 (s, H4), 7.92 (s, H3), 7.86 (d, $J=7.87$ Hz, H7), 7.59 (m, H1), 7.59 (m, H5), 7.59 (m, H2), 7.59 (m, H8), 6.48 (dd, $J=6.50$ Hz, H11), 6.35 (d, $J=6.33$ Hz, H9), 5.84 (d, $J=5.83$ Hz, H10).

^{13}C NMR (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 131.6 (C2), 129.9 (C3), 122.8 (C4), 152.5 (C5), 142.6 (C6), 124.2 (C7), 119.7 (C8), 149.0 (C9), 163.9 (C10), 128.1 (C11), 132.1 (C12), 119.7 (C13), 163.9 (C14), 163.9 (C15), 127.5 (C16), 131.5 (C17).



Şekil 4.10. (*E*)-4- [[4-[4 fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi

Molekül Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$

Elementel Aanaliz Hesplamaları için(%): C 74.35, H 4.82, N 11.82

Bulunan: C 73.67, H 4.54, N 10.96

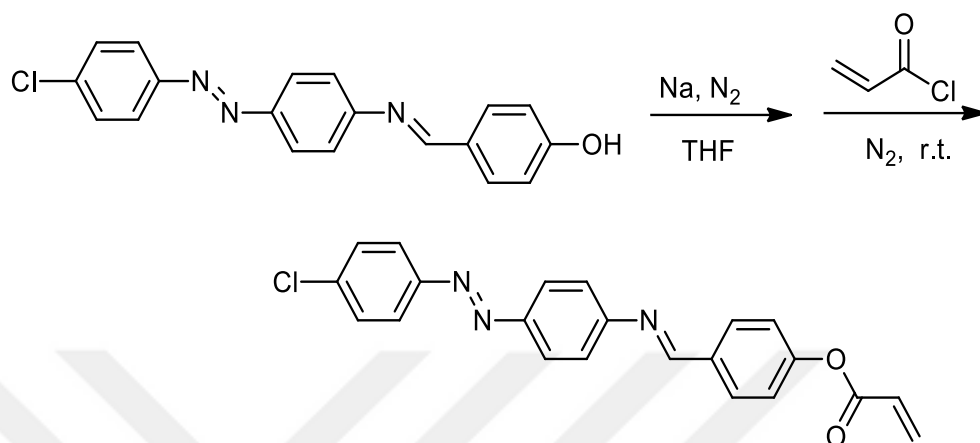
4.1.11. (*E*)-4- [[4- [4'-klor fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat (XI) sentezi

(*E*)-4- [[4- [(4-klorfenil) azo] fenil] imino] metil]-fenol (1.0g; 2.984 mmol) ve akriloyl klorür (0,251 mL; 2.984 mmol) kullanılarak (VIII) nolu bileşiğe benzer şekilde sentezlendi (Şekil 4.11).

Verim: %47 mp: yağimsı ürün, IR: ν =3132 (C-H arom.), 2965 cm^{-1} , 2933 (Aliph. C-H), 1705 ($>\text{C}=\text{O}$), 1672 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1594 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1537 cm^{-1} , 1407 ($-\text{N}=\text{N}-$), 1250, 1088 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}$), 830 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{Cl}$).

^1H -NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ = 7.95 (s, H6), 7.87 (m, H4), 7.87 (m, H3), 7.60 (m, H7), 7.60 (m, H5), 7.32 (m, H2), 7.32 (m, H8), 6.55 (m, H11), 6.32 (m, H9), 5.83 (m, H10).

^{13}C NMR (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 138,4 (C2), 129,3 (C3), 124,5 (C4), 150,8 (C5), 142.8 (C6), 124.3 (C7), 119.6 (C8), 148.1 (C9), 162.7 (C10), 132.0 (C11), 129.9 (C12), 122.8 (C13), 152.4 (C14), 164.0 (C15), 128.1 (C16), 135.9 (C17).



Şekil 4.11. (*E*)-4 - [[[4- [4'-klor fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi

Molekül Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$

Elementel Analiz Hesaplamaları için (%): C 67.78, H 4.14, N 10.78;

Bulunan: C 67.42, H 4.01, N 10.23

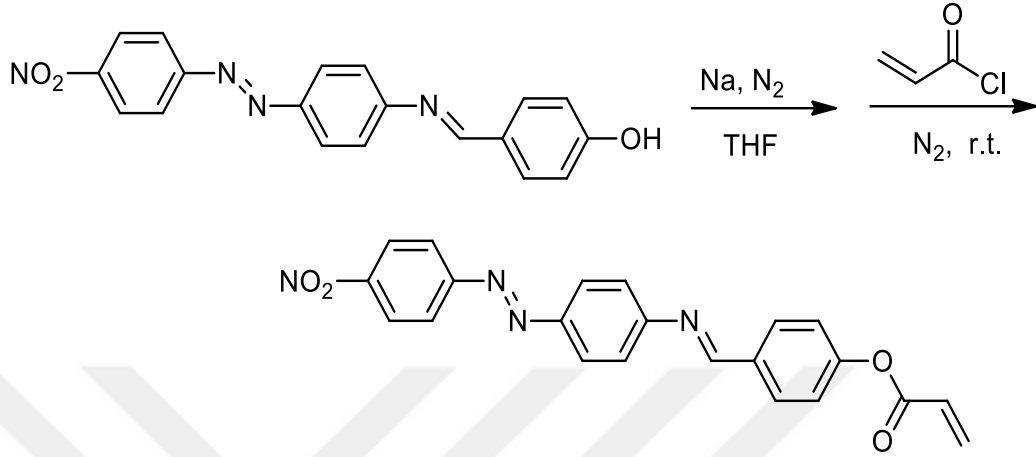
4.1.12. (*E*)-4- [[[4- [4'-nitro fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat (XII) sentezi

(*E*)-4-[[[4- [(4-nitrofenil) azo] fenil] imino] metil]-fenol (1.0g; 2.776 mmol) ve akriloil klorür (0,233 ml; 2.776 mmol) kullanılarak (VIII) nolu bileşiğe benzer şekilde sentezlendi (Şekil 4.12).

Verim: %62 mp: yağimsı ürün, IR (cm^{-1}): ν =3071 (C-H arom.), 2968 cm^{-1} , 2921 (Aliph. C-H), 1702 ($>\text{C}=\text{O}$), 1595 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1504 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1548 cm^{-1} , 1407 ($-\text{N}=\text{N}-$), 1173, 1016 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}$), 1504 cm^{-1} , 1323 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$).

^1H -NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ = 8.31 (s, H6),), 8.22 (m, H2), 7.84 (m, H4), 7.84 (m, H3), 7.52 (m, H7), 7.48 (m, H5), 7.28 (m, H8), 6.71 (m, H11), 6.71 (m, H9), 6.60 (m, H10).

^{13}C NMR (101 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 154,8$ (C2), 122,1 (C3), 125,5 (C4), 156,4 (C5), 143,5 (C6), 126,8 (C7), 119,1 (C8), 149,1 (C9), 162,8 (C10), 129,26 (C11), 129,9 (C12), 112,8 (C13), 156,9 (C14), 170,4 (C15), 129,3 (C16), 136,2 (C17)



Şekil 4.12. (*E*)-4 - [[[4- [4'-nitro fenilazo) fenil] imino] metil] fenil-2-propenoat sentezi

Molekül Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$

Elemental Analiz Hesaplamaları için (%): C 66.00, H 4.03, N 13.9

Bulunan: C 65.86, H 3.94, N 13.38

4.2. Spektroskopisi Çalışmaları

4.2.1. Mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) çalışmaları

Azo-imin bileşiklerinin (II-VII) ve akriloil bileşiklerinin (VII-XII) UV-VIS spektrumları bileşiklerin çözünürlüklerine bağlı olarak CH_2Cl_2 (apolar, aprotik, —), etil alkol (polar, protik, —), DMF (polar, aprotik, —) içerisinde, ayrıca pH:2 (—) ve pH:12'de (—) DMF çözeltisinde, kaydedilerek absorpsiyon dalga boyları ve molar absorpsiyon katsayıları belirlenmiştir. Bileşiklerin UV-VIS spektral sonuçları, Çizelge 4.1'de gösterilmektedir.

II-VII numaralı bileşiklerin, bütün çözücülerde elde edilen değerler sonucunda, en yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait maksimum absorpsiyon pikleri, sırasıyla 318-389 nm ve 372-521 nm' de

gözlenmiştir. Spektrumlarında kuvvetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin altında kalan, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri zayıf bir pik olarak gözlenmiştir. Polarite ve pH'nın artması batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) sebep olmuştur. Asidik ortamda, tüm bileşikler (**II-VII**) için absorpsiyon bantları, 328-501 nm görünür bölgede gözlenmiştir (Çizelge 4.1.).

II-VII bileşiklerinin hem deneysel ölçümler hem de teorik çalışmalar sonucunda DMF kullanılarak elde edilen absorpsiyon dalga boylarının diğer çözücüler kullanılarak elde edilen absorpsiyon dalga boylarından daha uzun olduğu tespit edilmiştir. **II-VII** arası bileşiklerin CH_2Cl_2 ve EtOH' de absorpsiyon dalga boyları sırasıyla 425 nm, 430 nm, 423 nm, 432 nm ve 424 nm olarak gözlenmiştir (Çizelge 4.1.).

DMF' de ise bileşikler için 2 nm fazla bulunmuştur. **VII** numaralı nitro grubu içeren bileşiğin, 398 ve 504 nm' de maksimum absorpsiyon dalgaboyları tespit edilmiştir. Ayrıca, **II-VI** numaralı bileşikleri için, CH_3 , OH, Cl ve F substitüentlerinin absorpsiyon dalga boyları üzerindeki etkilerinin, $\lambda_{\text{-Cl}} > \lambda_{\text{-OH}} > \lambda_{\text{-CH}_3} > \lambda_{\text{-F}} > \lambda_{\text{-H}}$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Çözücünün polaritesindeki artış, bileşiklerin absorpsiyon dalga boylarında batokromik kaymaya yol açmıştır, ayrıca en polar çözücü olan DMF, diğer çözücülerden daha büyük bir etki oluşturmuştur. Çözücülerin dipol momentleri ile oluşturdukları batokromik kayma arasında uyum gözlemlenmiştir ($m_{\text{DMF}} \approx 3.86$ D, $m_{\text{EtOH}} \approx 1.69$ D, $m_{\text{DCM}} \approx 1.47$ D, burada D Debye'dir.).

Tüm çözücülerde **VIII-XII** bileşiklerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler sırasıyla 297-342 nm ve 355-510 nm' de (Çizelge 4.2.) tespit edilmiştir. EtOH içerisinde, fenil halkasında elektron çekici substitüe grup ($-\text{NO}_2, -\text{Cl}$) taşıyan **XI** ve **XII** numaralı bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında, elektron verici substitüe grup ($-\text{CH}_3$ ve $-\text{OH}$) taşıyan **VIII** ve **IX** numaralı bileşikler ile karşılaştırıldığında batokromik kayma tespit edilmiştir.

DMF (polar aprotik) ve pH=12 (DMF içinde) içindeki tüm bileşiklerin maksimum absorpsiyon pikleri (λ_{max}) EtOH (polar, aprotik) ve CH_2Cl_2 (apolar, aprotik) ile karşılaştırıldığında, çözücünün polaritesinin artması nedeniyle batokromik kayma

gözlemlenmiştir. **VIII-XII** bileşiklerinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, EtOH içerisinde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ pikleri 355-396 nm ve 380-431 nm' de tespit edilirken; CH_2Cl_2 içerisinde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ pikleri 343-380 nm ve 442 nm olarak belirlenmiştir.

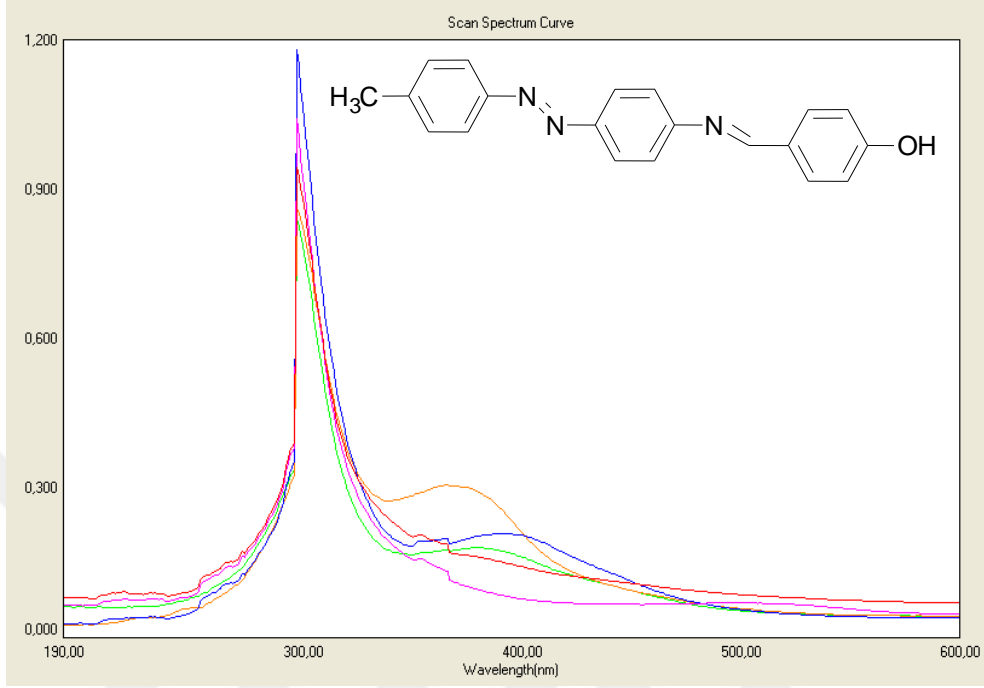
Maksimum dalga boylarının hesaplanan değerleri, EtOH için 350-469 nm' de (6-311++g(2d,2p) temel setine göre) ve 343-457 nm' de (cc-pvtz temel setine göre), CH_2Cl_2 (Şekil 4.24-4.34) için ise 349-469 nm' de (6-311++g(2d,2p) temel setine göre) ve 343-458 nm' de (cc-pvtz temel setine göre), DMF' de deneysel olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için maksimum dalga boyları 327-383 nm ve 359-467 nm'de tespit edilirken hesaplamalarda ise 351-472 nm (6-311++g(2d,2p) temel setine göre) ve 343-459 nm (cc-pvtz temel setine göre) bulunmuştur. Tüm bileşiklerin (**VIII-XII**) teorik λ_{max} Çizelge 4.3.' de verilmiştir.

Şekil 4.13' de **II** numaralı metil türevine ait bileşiğin EtOH, CH_2Cl_2 , DMF içinde pH=2 ve pH=12' de 1×10^{-5} M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 379 nm; CH_2Cl_2 ' da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 365 nm; DMF de ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 350 nm ile $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 391 nm' de tespit edilmiştir.

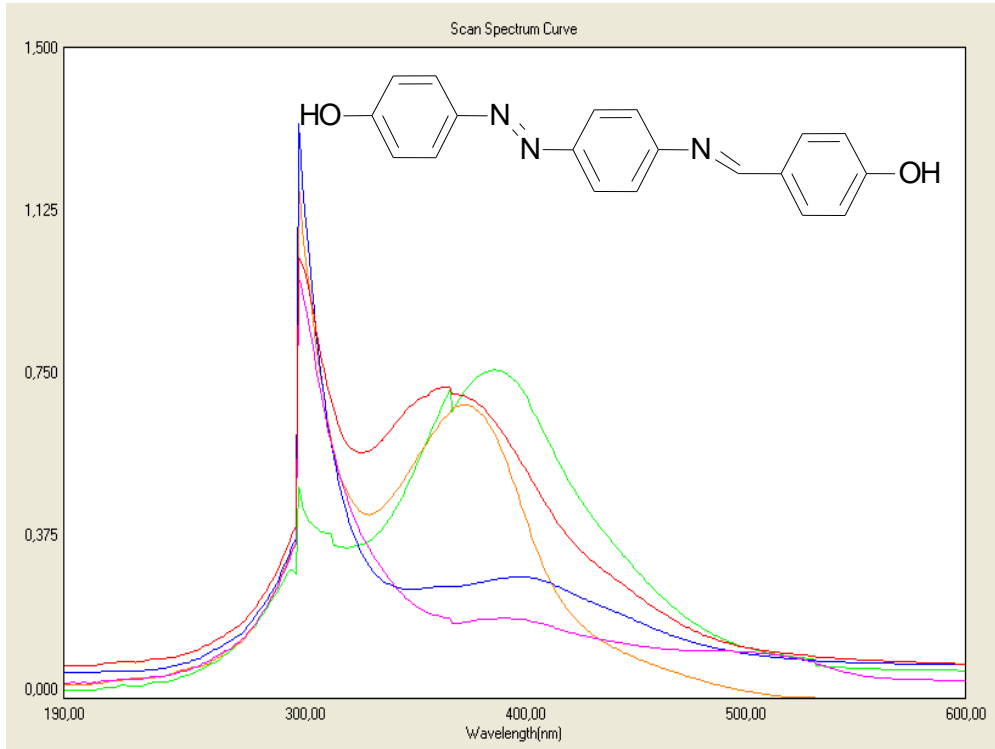
Teorik hesaplamalarda EtOH ve CH_2Cl_2 ' nin maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{max}), DMF ile karşılaştırıldığında 2 nm' lik batokromik kayma gözlenmiştir. Kullanılan çözücüler arasında DMF en polar çözücü olup çözücünün polaritesinin artması batokromik kaymaya neden olmuştur. pH=2' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 352 nm ve pH=12' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 501 nm geçişine ait pikler bulunmuştur. DMF ile karşılaştırıldığında pH=2 hipsokromik kayma gözlenirken, pH=12' de batokromik kaymanın varlığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.14' de **III** numaralı hidroksil türevine ait bileşiğin EtOH, CH_2Cl_2 , DMF içinde pH=2 ve pH=12' de 1×10^{-5} M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 367 nm; CH_2Cl_2 ' da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 352 nm; DMF de ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 373 nm' de tespit edilmiştir. pH=2' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 347 nm ile $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 378 nm ve pH=12'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 361 nm ile

$n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 398 nm'de pikler bulunmuştur. DMF ile karşılaştırıldığında pH=2 ile pH=12' de batokromik (kırmızıya kayma) kaymanın varlığı tespit edilmiştir

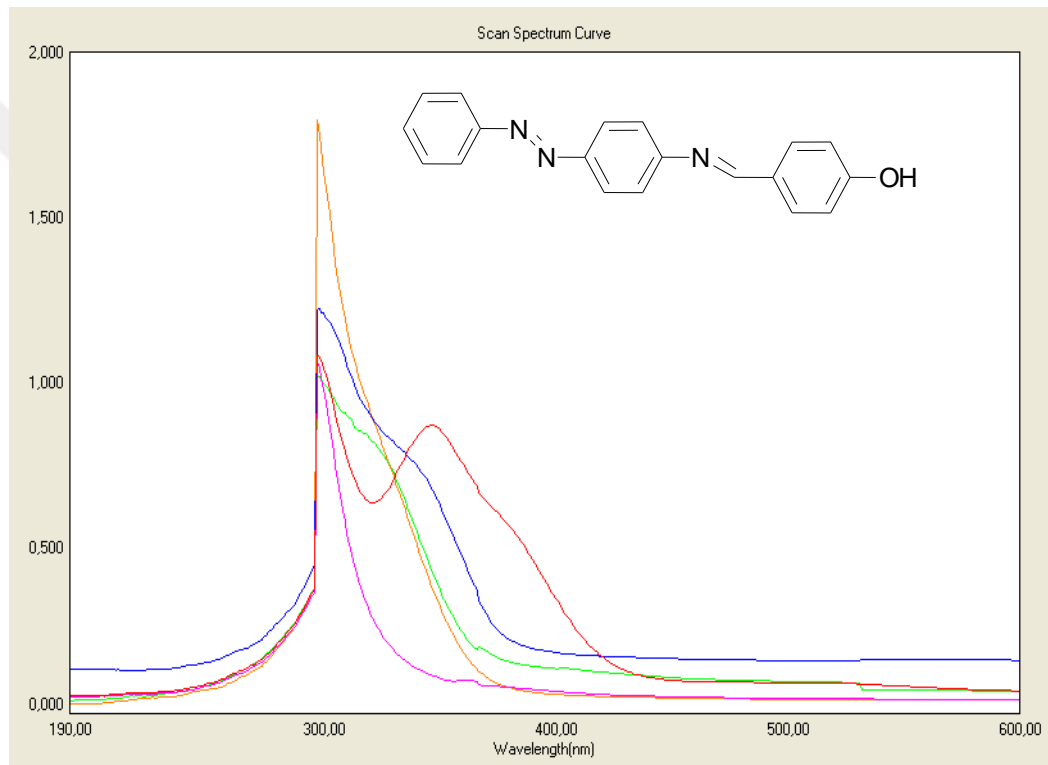


Şekil 4.13. II Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrum



Şekil 4.14. III Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu

Şekil 4.15’ de IV numaralı fenil türevine ait bileşiğin EtOH, CH₂Cl₂, DMF içerisinde pH=2 ve pH=12’ de 1x10⁻⁵ M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde; sırasıyla EtOH’ de 318 nm, CH₂Cl₂’ de 329 nm, DMF’ de 405 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler bulunmuştur. CH₂Cl₂’ de 329 nm’ de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pik gözlenirken, $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pik zayıf bir pik şeklinde 372 nm’ de gözlenmiştir. pH=2’ de 390 nm ve pH=12’ de 364-412 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir, DMF’ye kıyasla batokromik kayma olduğu tespit edilmiştir.

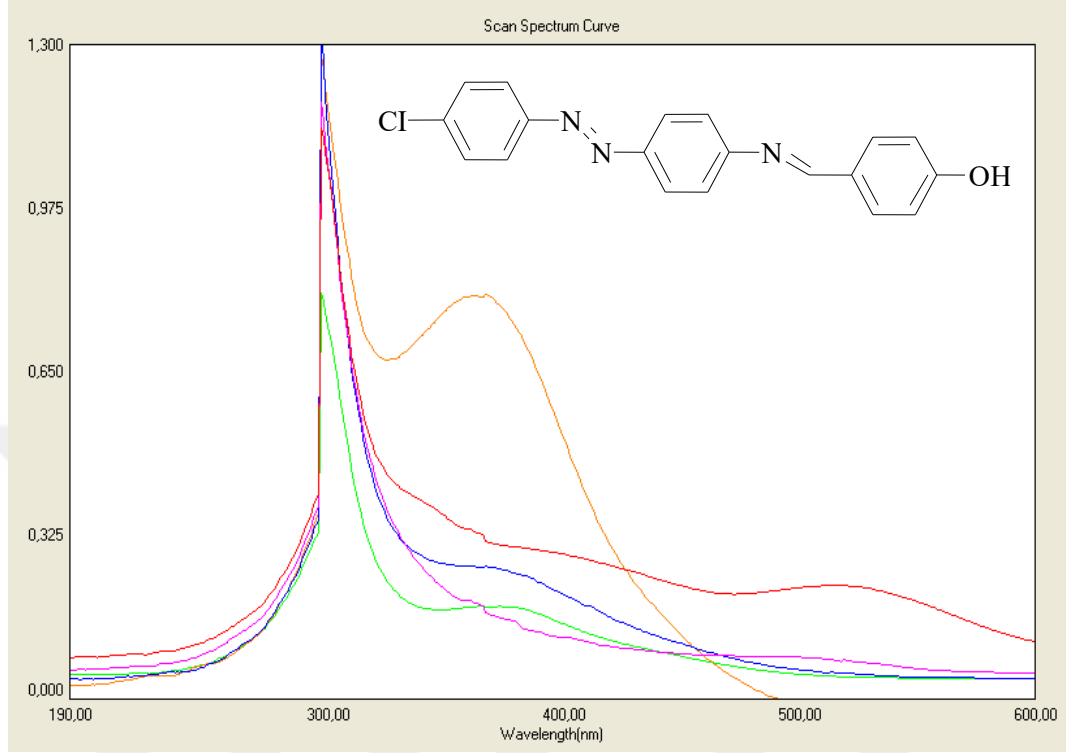


Şekil 4.15. IV Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu

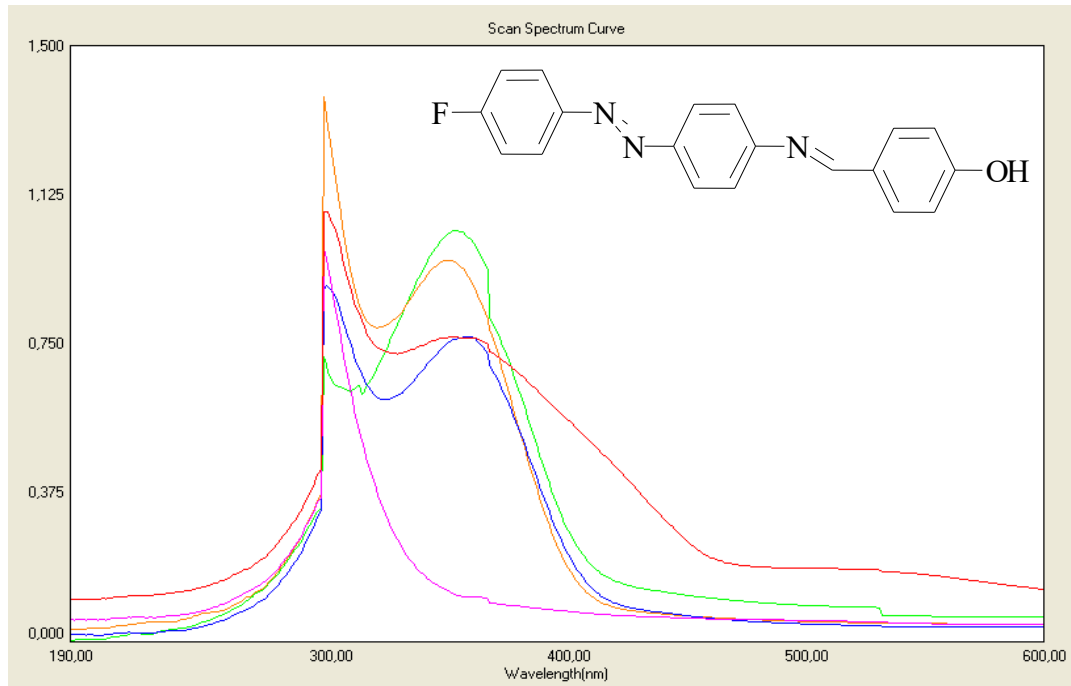
Şekil 4.16’ da V numaralı klor türevine ait bileşiğin EtOH, CH₂Cl₂, DMF içinde pH=2 ve pH=12 de 1x10⁻⁵ M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH’ de 389 nm, CH₂Cl₂’ da 370 nm ve DMF’ de 374 nm’ de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler bulunmuştur.

Teorik hesaplamalarda EtOH ve CH₂Cl₂’ nın maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{max}), DMF ile karşılaştırıldığında EtOH için 2,1 nm ve CH₂Cl₂ için 1,6 nm’ lik batokromik kayma gözlenmiştir. pH=2’de 498 nm ve pH=12’ de 410 nm $\pi \rightarrow \pi^*$

geçişine ait pikler bulunmuştur ve DMF ile kıyaslandığında hipsokromik kaymaya (maviye kayma) uğramıştır.



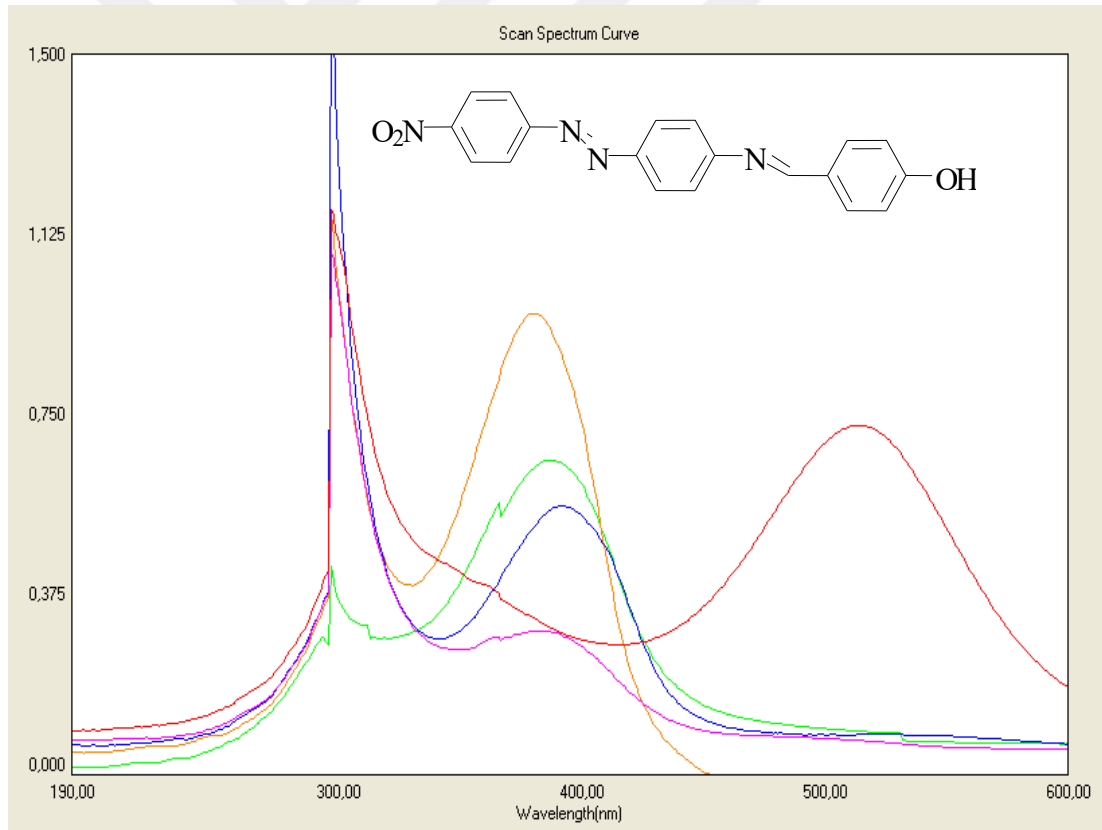
Şekil 4.16. V Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



Şekil 4.17. VI Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu

Şekil 4.17' de VI numaralı flor türevine ait bileşiğin EtOH, CH₂Cl₂, DMF içinde pH=2 ve pH=12' de 1x10⁻⁵ M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH' de 353 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 380 nm' de ise zayıf n $\rightarrow \pi^*$ geçisi gözlenirken, CH₂Cl₂' de 359 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, DMF' de 323 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 368 nm zayıf n $\rightarrow \pi^*$ geçisleri mevcuttur.

Teorik hesaplamalarda EtOH ve CH₂Cl₂' nin maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{max}), DMF ile karşılaştırıldığında EtOH için 2,1 nm ve CH₂Cl₂ için 1,5 nm' lik batokromik kayma gözlenmiştir. DMF'ye göre pH=2' de 328 nm de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 350 nm n $\rightarrow \pi^*$ geçişi ve pH=12' de DMF ye göre batokromik kayma tespit edilmiştir.

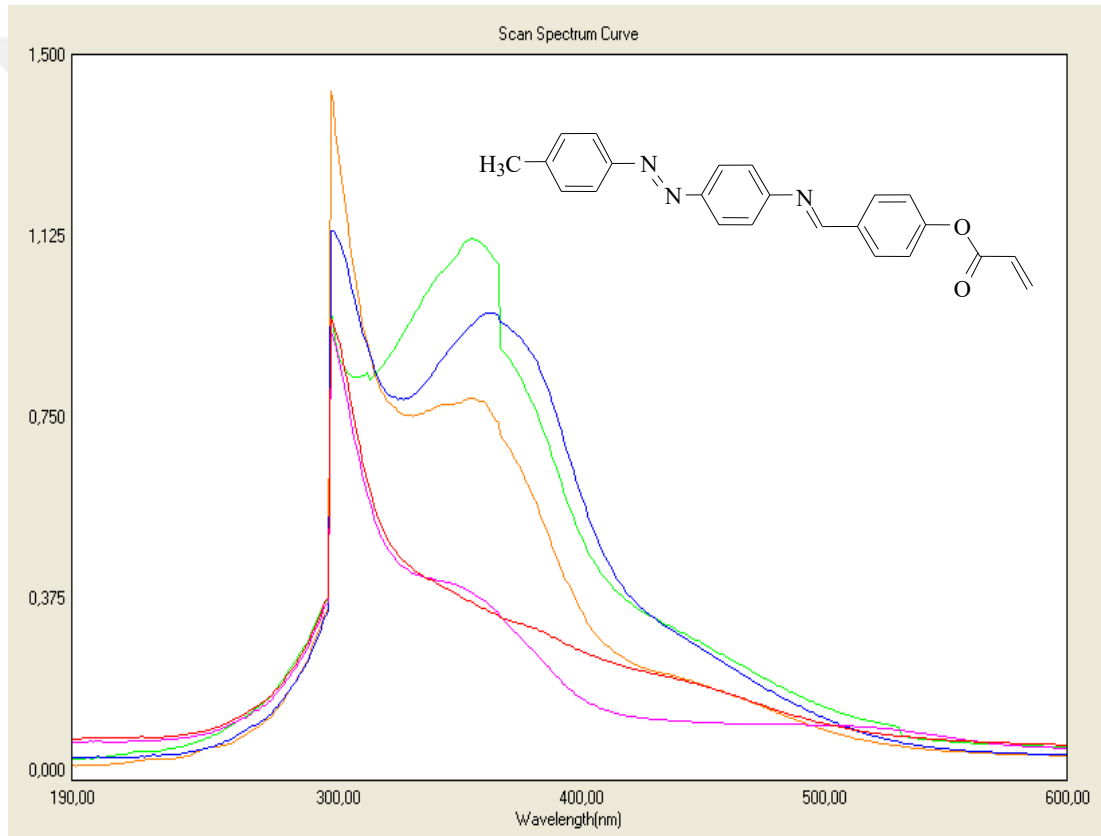


Şekil 4.18. VII Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu

Şekil 4.18' de VII numaralı nitro türevine ait bileşiğin EtOH, CH₂Cl₂, DMF içinde pH=2 ve pH=12 de 1x10⁻⁵ M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 387 nm' de gözlenirken CH₂Cl₂ da $\pi \rightarrow \pi^*$ ve

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 330 nm ve 381 nm’ de; DMF’ de ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 392 nm’ de ve omuz şeklinde olmak üzere $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 510 nm’ de tespit edilmiştir.

Teorik hesaplamalarda EtOH ve CH_2Cl_2 ’ nin maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{max}), DMF ile karşılaştırıldığında EtOH için 0.9 nm ve CH_2Cl_2 için 3.6 nm’ lik batokromik kayma gözlenmiştir. pH=2’ de 384 nm ve pH=12’ de 571 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikler bulunmuştur ve DMF ile kıyaslandığında batokromik kaymaya uğramıştır.



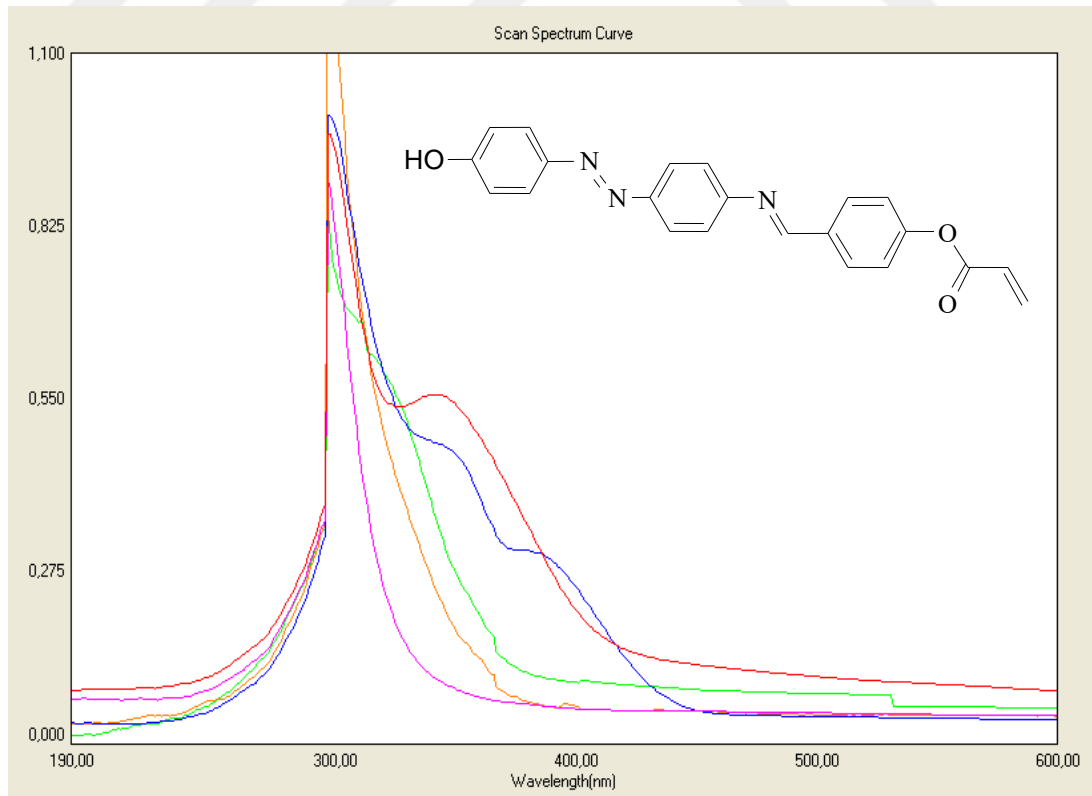
Şekil 4.19. VIII Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu

Şekil 4.19’ da **VIII** numaralı metil türevine ait bileşiğin EtOH, CH_2Cl_2 , DMF içinde pH=2 ve pH=12’ de 1×10^{-5} M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH’de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 355-380 nm’ de ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 431 nm; CH_2Cl_2 da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 380 nm’ de ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 442 nm; DMF’ de ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 372 nm ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 430 nm’ de tespit edilmiştir. Teorik hesaplamalarda EtOH ve CH_2Cl_2 ’ nin maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{max}), DMF ile

karşılaştırıldığında batokromik kayma gözlenmiştir. pH=2' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 297-390 nm' de ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 445 nm ve pH=12' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 360 nm' de ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 510 nm' de bulunmuştur. DMF' ye göre pH=2 ve pH=12 kıyaslandığında batokromik kayma gözlenmiştir.

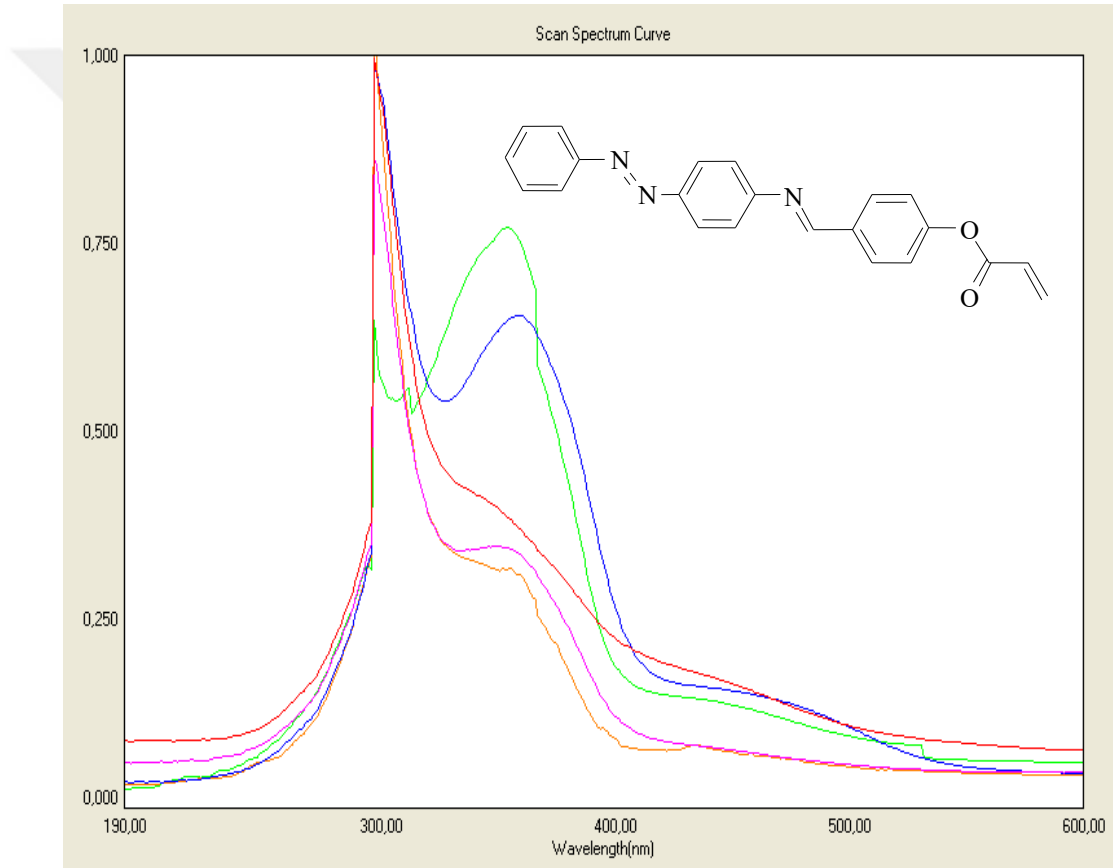
EtOH için 350-469 nm' de (6-311 ++ g (2d, 2p) temel setine göre) ve 343-457 nm' de (cc-pvtz baz setine göre), CH₂Cl₂ için ise 349-469 nm' de (6-311 ++ g (2d, 2p) temel setine göre) ve 343-458 nm' de (cc-pvtz baz setine göre), DMF' de deneysel olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için maksimum dalga boyları 327-383 nm ve 359-467 nm'de tespit edilirken, hesaplanan teorik değere göre ise 351-472 nm (6-311++g(2d,2p) temel setine göre) ve 343-459 nm (cc-pvtz temel setine göre) bulunmuştur.

Tüm bileşiklerin teorik λ_{\max} Çizelge 4.3.' de verilmiştir ve CH₂Cl₂ içerisinde hesaplanan UV-Vis spektrumları ise Şekil 4.24-4.34' de verilmiştir.



Şekil 4.20. IX Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu

Şekil 4.20' de IX numaralı hidroksil türevine ait bileşiğin EtOH, CH₂Cl₂, DMF içinde pH=2 ve pH=12' de 1x10⁻⁵ M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 352 nm; CH₂Cl₂' da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 365nm; DMF' de ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 352 nm ve n $\rightarrow \pi^*$ geçişi ise 396 nm' de tespit edilmiştir. pH=2'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 354 nm ve pH=12'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 342 nm' de ile n $\rightarrow \pi^*$ geçişi ise 460 nm' de pikler bulunmuştur. DMF pH=2' ye göre 2 nm' lik hipsokromik (maviye kayma) kaymaya uğramıştır. DMF pH=12' ye göre 10 nm' lik batokromik (kırmızıya kayma) kaymaya uğramıştır.

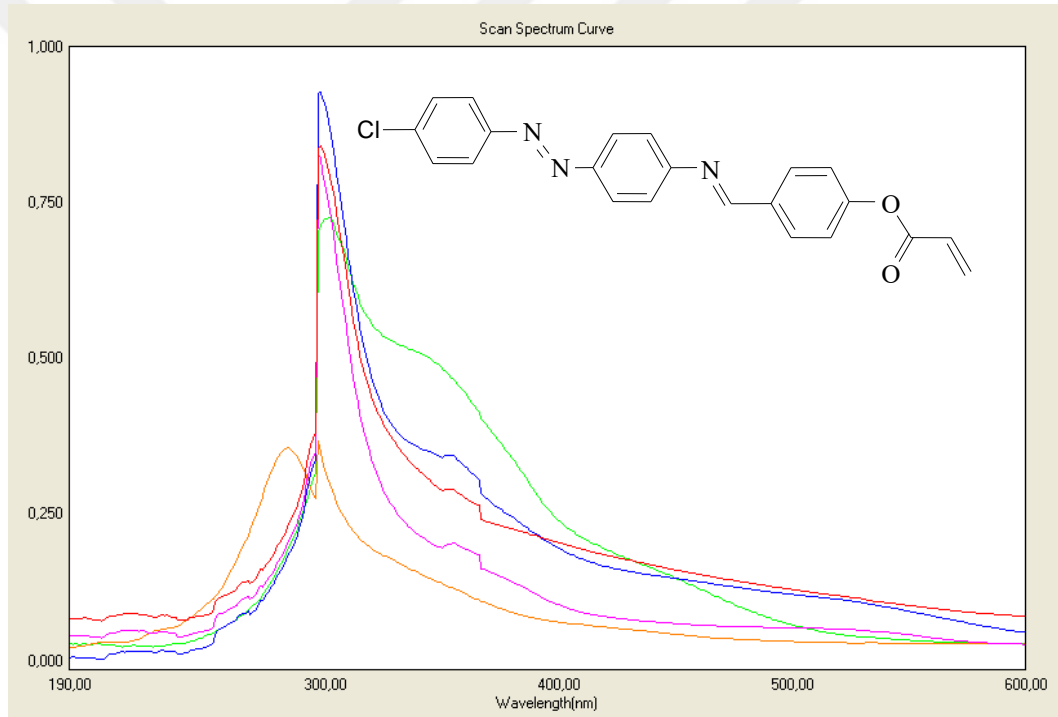


Şekil 4. 21. X Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu

Şekil 4.21' de X numaralı fenil türevine ait bileşiğin EtOH, CH₂Cl₂, DMF içinde pH=2 ve pH=12 de 1x10⁻⁵ M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 382 nm' de gözlenirken CH₂Cl₂' da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 362 nm de; DMF' de ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 382 nm ile n $\rightarrow \pi^*$ geçişi ise 467 nm' de tespit edilmiştir. pH=2' de 358 nm ve pH=12' de 376 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikler bulunmuştur ve DMF ile kıyaslandığında batokromik kaymaya uğramıştır.

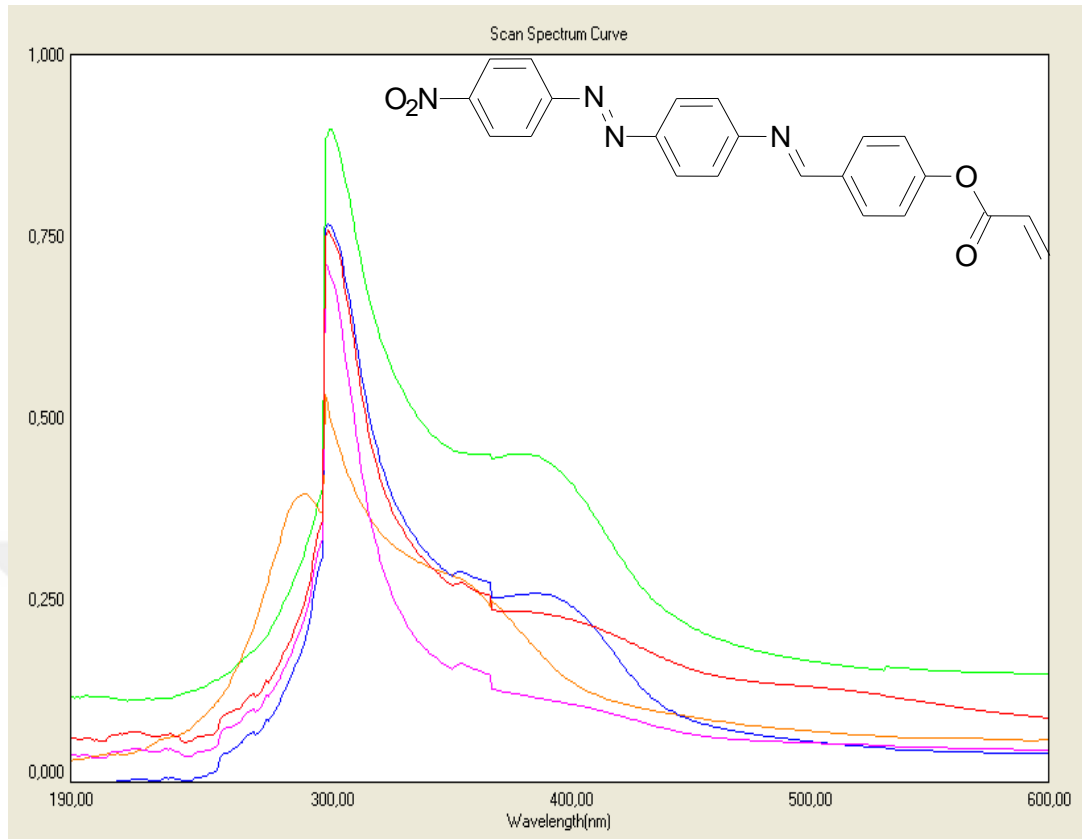
Şekil 4.22' de **XI** numaralı klor türevine ait bileşiğin EtOH, CH₂Cl₂, DMF içinde pH=2 ve pH=12' de 1x10⁻⁵ M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 374 nm' de gözlenirken CH₂Cl₂' da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 343 nm' de; DMF de ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 327 nm ile n $\rightarrow \pi^*$ geçişi ise 510 nm' de tespit edilmiştir.

EtOH, CH₂Cl₂, DMF maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{max}) karşılaştırıldığında, DMF'de hipsokramik kayma gözlemlenmiştir. pH=2' de 372 nm ve pH=12' de 383 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikler bulunmuştur ve DMF ile kıyaslandığında hipsokromik kaymaya uğramıştır.

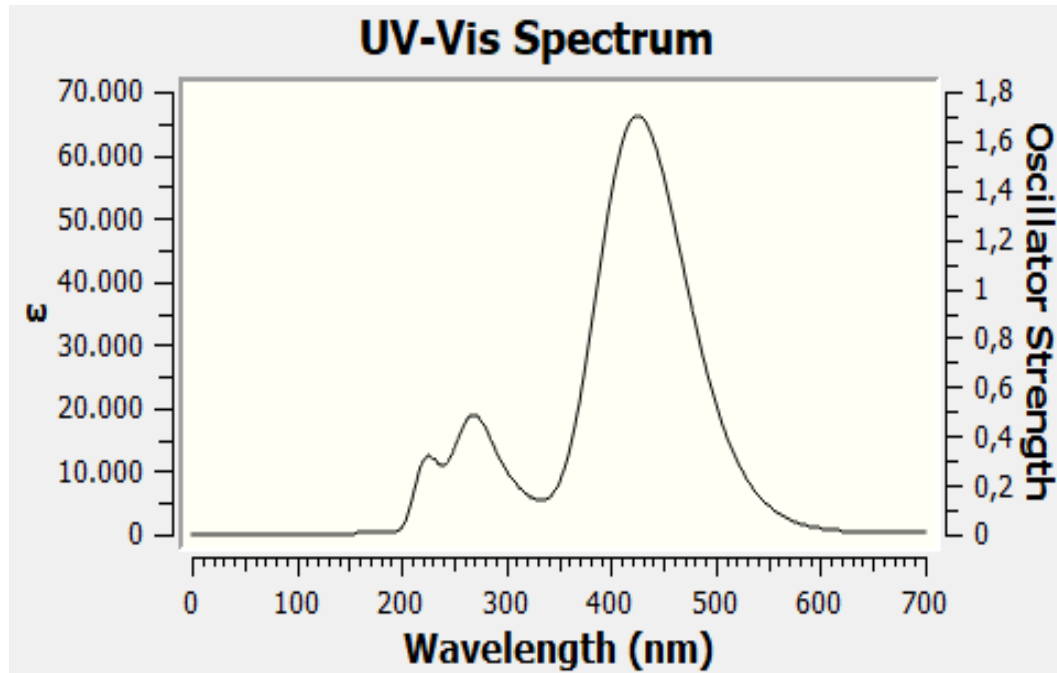


Şekil 4.22. XI Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu

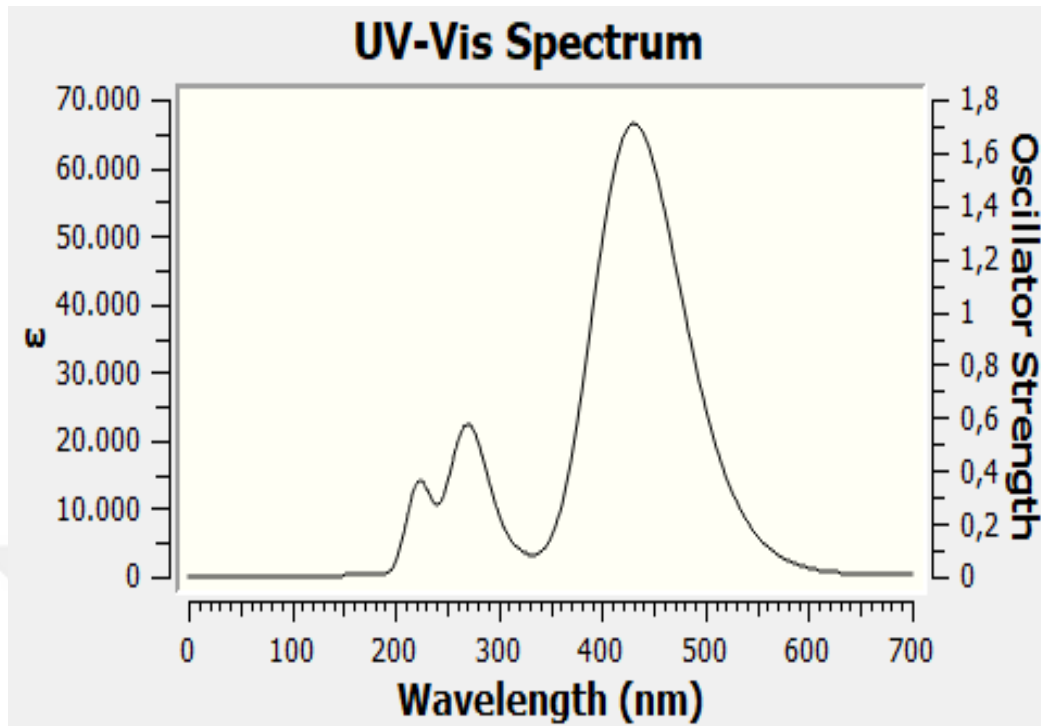
Şekil 4.23' de **XII** numaralı nitro türevine ait bileşiğin EtOH, CH₂Cl₂, DMF içinde pH=2 ve pH=12' de 1x10⁻⁵ M derişim de çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde sırasıyla EtOH'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 396 nm'de gözlenirken CH₂Cl₂' da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 367 nm; DMF' de ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 383 nm ile n $\rightarrow \pi^*$ geçişi ise 398 nm'de tespit edilmiştir. pH=2' de 368 nm ve pH=12' de 356 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikler bulunmuştur ve DMF ile kıyaslandığında batokromik kaymaya uğramıştır



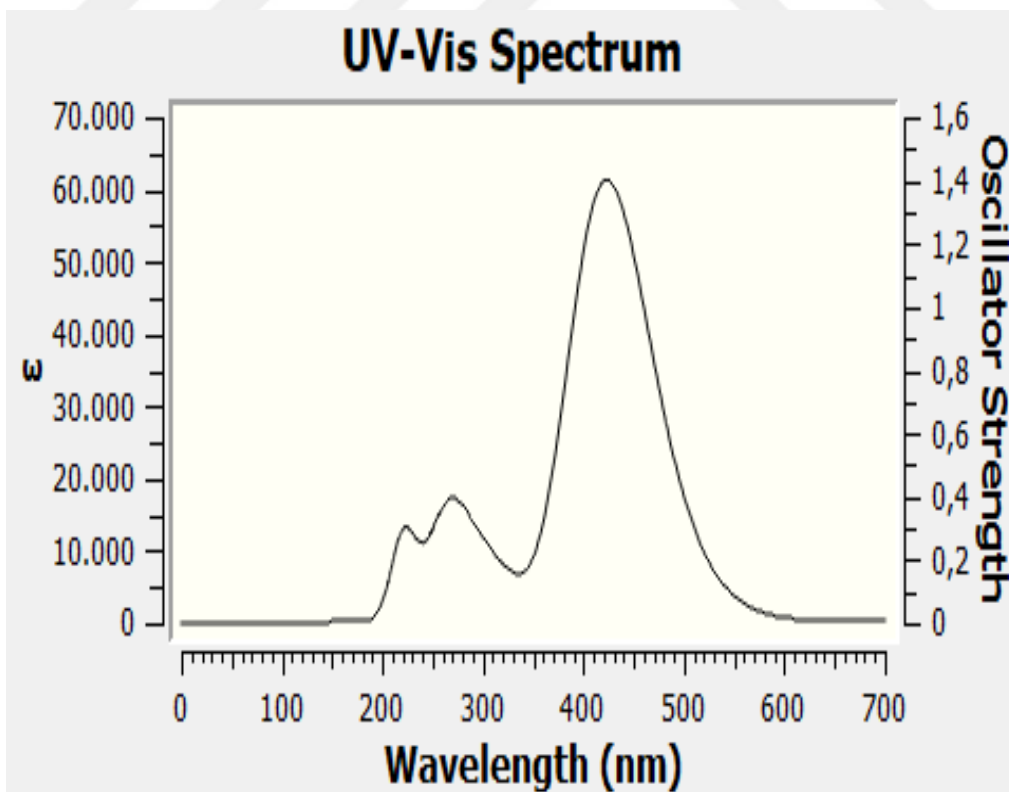
Şekil 4.23. XII Numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



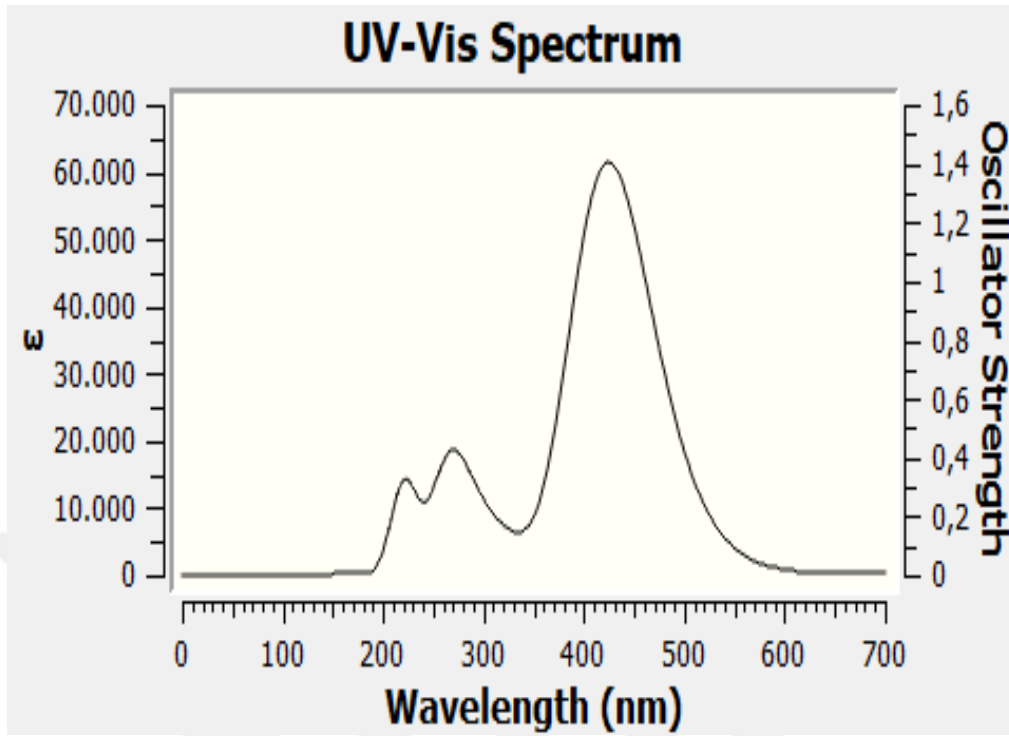
Şekil 4.24. II Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu



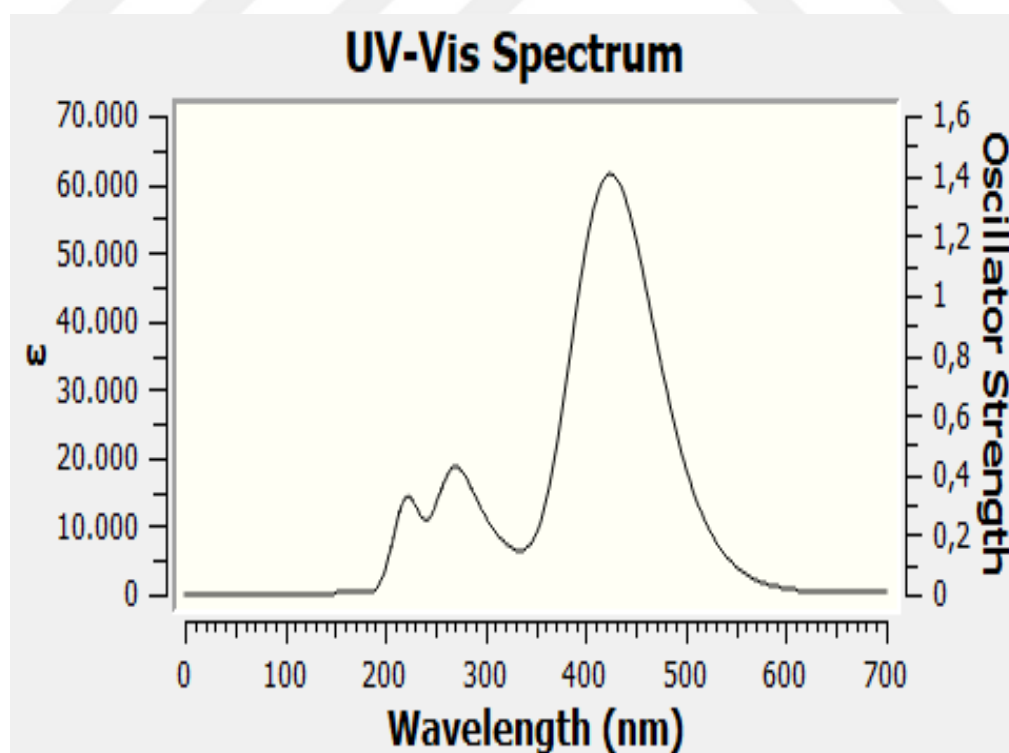
Şekil 4.25. III Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu



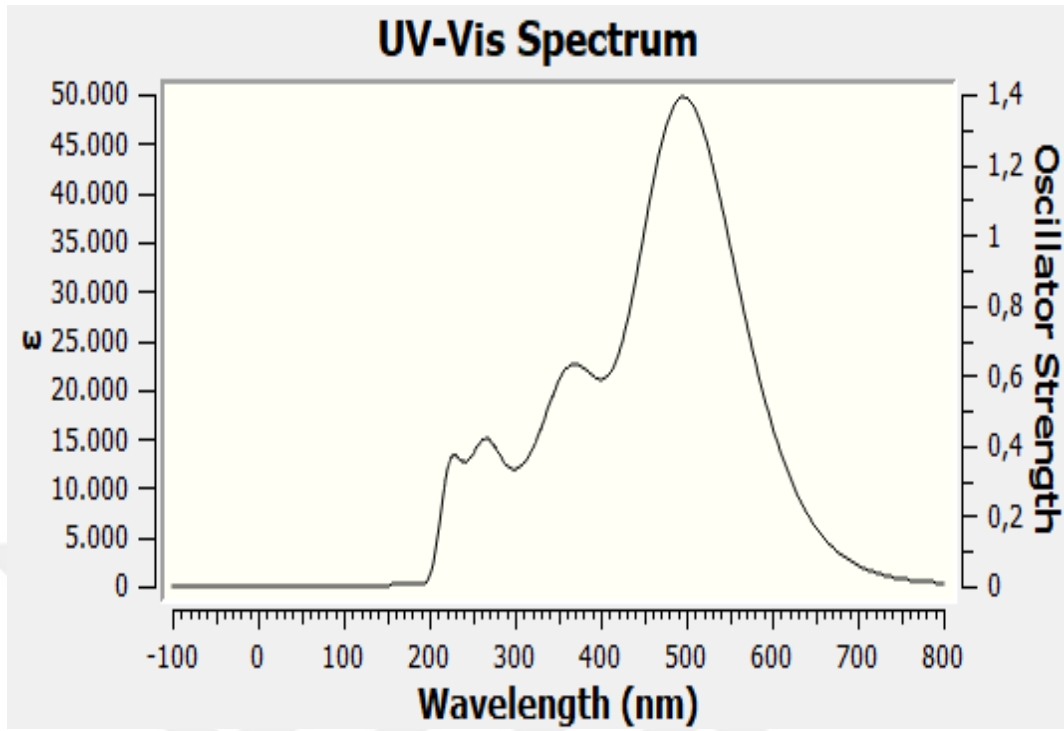
Şekil 4.26. IV Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu



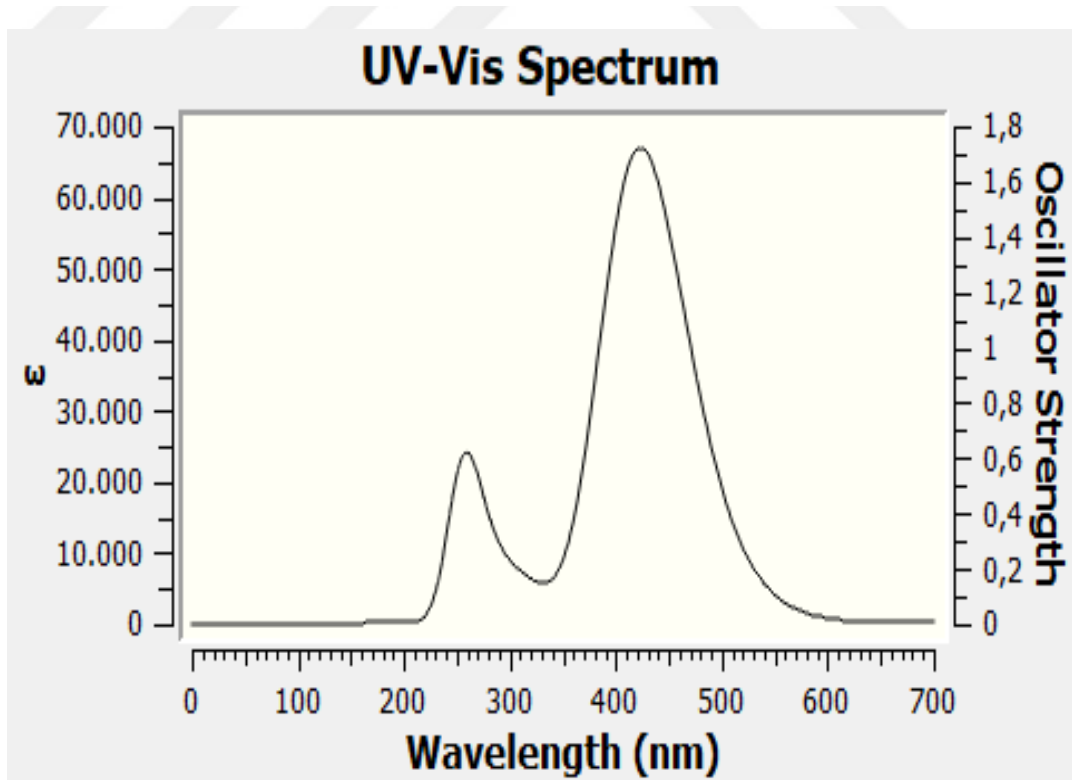
Şekil 4.27. V Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu



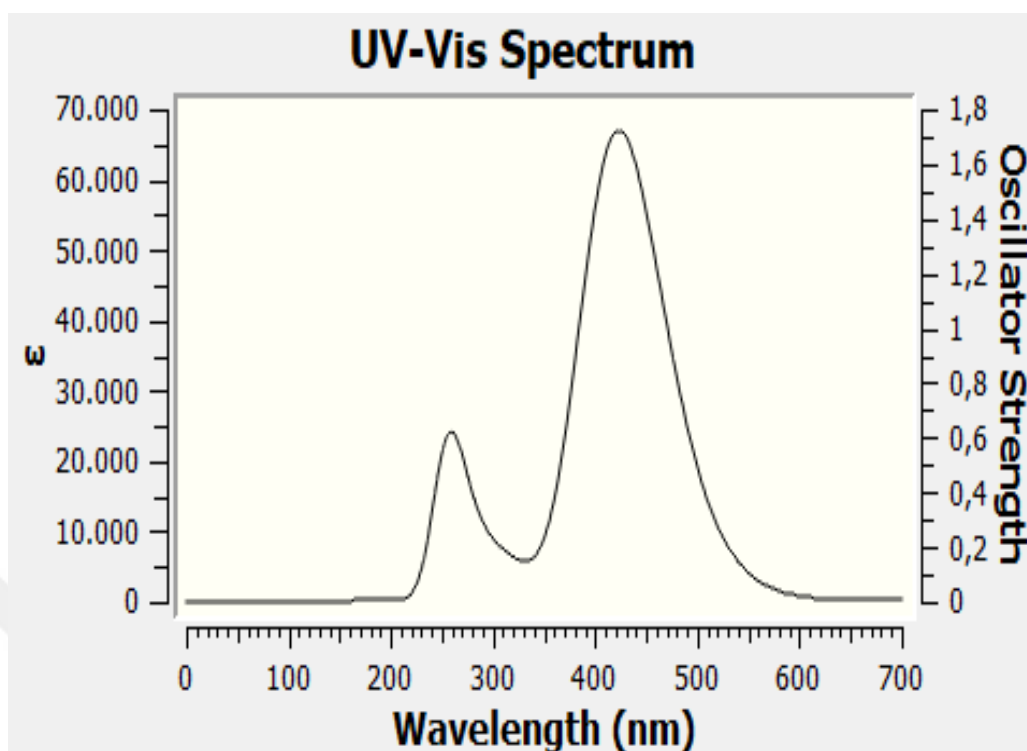
Şekil 4.28. VI Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu



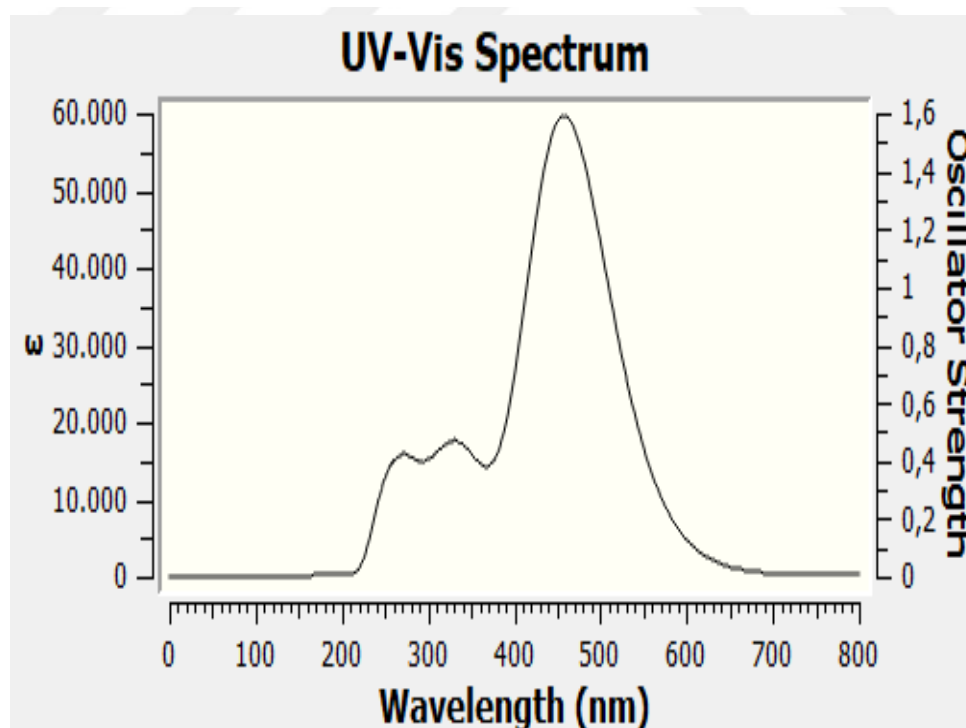
Şekil 4.29. VII Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu



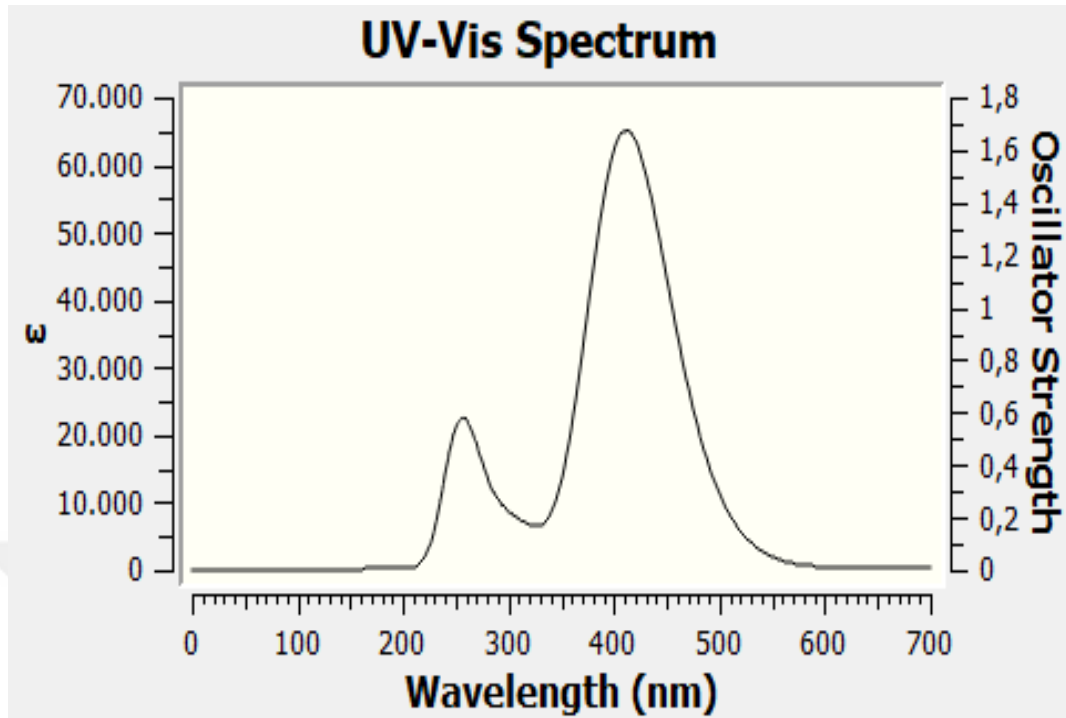
Şekil 4.30. VIII Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu



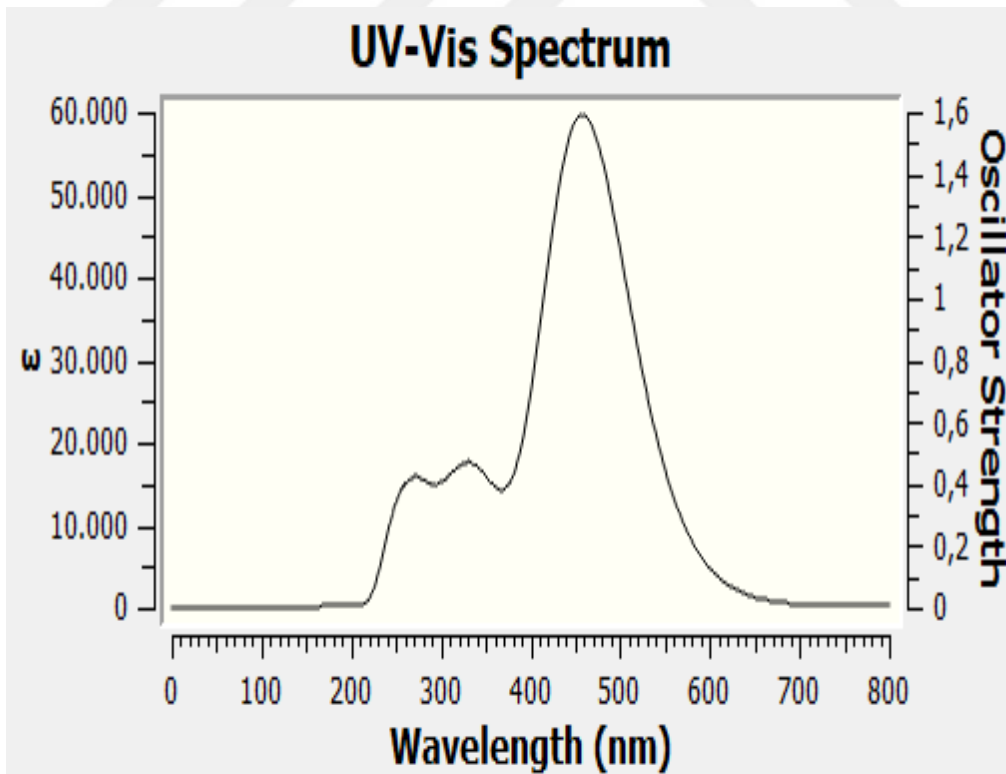
Şekil 4.31. IX Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu



Şekil 4.32. X Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV-VIS spektrumu



Şekil 4.33. XI Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV VIS spektrumu



Şekil 4. 34.XII Numaralı bileşiğin CH_2Cl_2 içinde hesaplanan teorik UV VIS spektrumu

Çizelge 4.1. Bileşik II-VII'nin deneysel ve teorik UV-VIS verileri

Bileşik	λ_{max} . EtOH	Log ϵ	λ_{max} . CH ₂ Cl ₂	Log ϵ	λ_{max} . DMF	Log ϵ	λ_{max} . DMF (pH=2)	Log ϵ	λ_{max} . DMF (pH= 12)	Log ϵ	EtOH	CH ₂ Cl ₂	DMF	Teorik
II	379	3,28	365	3,48	350 ^s 391	3,26 3,31	501	3,09	352	3,24	425.4	425.8	427.4	
III	367	3,31	352	3,72	373	3,88	347 378 ^s	3,84 3,04	361 398 ^s	3,99 3,74	430.2	430.9	432.4	
IV	318 396	3,53 3,87	329 372	3,62 3,82	405	3,44	390	3,26	364 412 520 ^s	4,85 3,75 3,12	423.2	423.5	425.3	
V	389	3,36	370	3,88	374	3,43	498	3,09	410 511	3,49 3,40	431.9	432.4	434.0	
VI	353 380 ^s	3,71 3,88	359	3,98	323 368	3,78 3,85	328 350	3,88 3,86	364 401 ^s 511	4,04 3,85 3,41	424.2	424.8	426.3	
VII	387	3,81	330 381	3,59 3,98	392 510 ^s	3,74 3,04	384 490 ^s	3,47 3,03	521	3,86	397.1 501.4	394.4 498.5	398.0 504.3	

λ_{max} . nm, Log ϵ : L.mol⁻¹.cm

Çizelge 4.2. Bileşik VIII-XII'nin deneysel UV-VIS verileri

Bileşik	λ max. EtOH	Log ϵ (I/mol.cm)	λ max CH ₂ Cl ₂	Log ϵ (I/mol.cm)	λ max DMF	Log ϵ (I/mol.cm)	λ max DMF(pH=2)	Log ϵ (I/mol.cm)	λ max DMF (pH= 12)	Log ϵ (I/mol.cm)
VIII	355	3.94	380	3.89	372	3.98	297	3.96	360	3.58
	380°	3.92	442°	3.49	430°	3.76	390°	3.59	510°	3.09
	431°	3.51					445°	3.46		
IX	352	3.74	365	3.14	352	3.71	354	3.73	342	3.74
					396	3.44			460°	3.03
X	382	3.86	362	3.55	382	3.86	358	3.67	376	3.54
					467	3.26	437°	3.25		
XI	374	3.88	343	3.67	327	3.73	372	3.08	383	3.69
					359	3.81			414°	3.56
XII	396	3.68	367	3.39	383	3.41	368	3.54	356	3.43
					398	3.28	405°	3.21	408	3.27
									498	3.17

°: omuz pikleri

Çizelge 4.3. Bileşik VIII-XII'nin teorik UV-VIS verileri

Bileşik	B3LYP					
	6-311++g(2d,2p)			cc-pvtz		
	CH ₂ Cl ₂	DMF	Etanol	CH ₂ Cl ₂	DMF	Etanol
VIII	417.48	418.13	416.30	414.37	414.67	412.99
IX	426.13	426.85	424.87	423.46	423.53	421.67
X	412.55	413.12	411.31	410.06	409.50	407.84
XI	420.53	421.00	419.16	411.81	411.23	409.59
XII	469.07 349.40	472.55 351.30	469.99 350.67	458.20 343.74	459.18 343.48	457.49 343.47

4.2.2. Kızıl ötesi (IR) spektroskopisi

I-VII numaralı bileşiklerin hidroksil gruplarının gerilme titreşimi, intra moleküler hidrojen bağı nedeniyle yayvan bir pik şeklinde 3551–2672 cm⁻¹ aralığında tespit edilmiştir ve imin grubunun -CH=N- gerilmesi 1602 cm⁻¹ de kaynaklara uygun olarak gözlemlenmiştir (Özkınalı, 2018a; Eren, 2015; Köse, 2013). Ek olarak, aromatik C-H ve alifatik =C-H gerilmesine ait bandlar sırasıyla 3047–3039 cm⁻¹ ve 2925-2872 cm⁻¹ aralığında zayıf pikler olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.44 ve Çizelge 4.4.). Azo grubunun (-N=N-), asimetrik ve simetrik gerilme bantları 1500 cm⁻¹ ve 1450 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu bantlar bileşiklerin moleküler yapısına göre değişkenlik gösterdiği için tam olarak yerlerinin belirlenmesi güçtür. Aromatik >C=C< gerilme bantları kuvvetli pikler şeklinde 1670–1572 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir.

Çizelge 4.4' de ve Çizelge 4.5' de (I-VII numaralı bileşikler) görüldüğü gibi, deneysel ve teorik IR sonuçları birbiriyle uyumludur. Ancak, moleküler arası etkileşimlerin hesaba katılmadığı, tek bir molekül için yapılan teorik hesaplamalarda, aromatik ve alifatik =C-H bağı titreşimleri deneysel olarak belirlenen değerlerden daha yüksek bulunmuştur. -CH₃, -OH, -Cl ve -F sübstitüentleri için önemli ölçüde O-

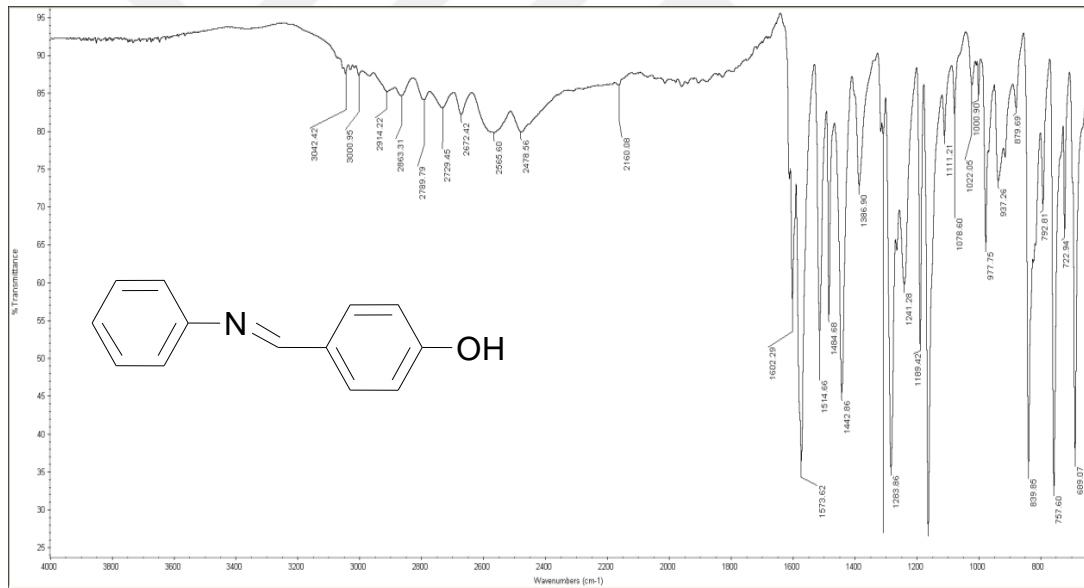
H vibrasyonundan etkilenmezken, NO₂ sübstitüenti daha belirgin bir şekilde etkilenmiştir (Çizelge 4.5.). Sübstitüentlerin -N=N- titreşimleri üzerinde en fazla etkiye sahip oldukları görülmüştür. Örneğin, sübstitüe edilmemiş bileşik **IV'** de -N=N- titreşim frekansı en yüksek değerine (1534 cm⁻¹) sahiptir ve sübstitüentlerin elektronegatifliğindeki fark -N=N- bağı ve halka 3'ün aromatik C-H titreşimleri hariç, diğer dalga boyu frekansları üzerinde çok az etkiye sahiptir. Hem deneysel hem de teorik sonuçlar -CH=N- titreşimlerinin özellikle sübstitüe gruplar tarafından etkilenmediğini göstermiştir (deneysel, 1602 cm⁻¹; teorik, 1679 cm⁻¹). Hesaplanan tüm dalga boyu frekansları Çizelge 4.5' de gösterilmiştir

VIII-XII numaralı bileşiklere ait deneysel IR spektrum verileri Çizelge 4.6' da ve teorik IR spektrum verileri Çizelge 4.7' de verilmiştir. Aromatik =C-H gerilme piki 3000-3100 cm⁻¹ aralığında görülür (Athira, 2017; Teo, 2015). Aromatik =C-H gerilme piki deneysel olarak 3046-3134 cm⁻¹' de tespit edilirken, teorik olarak bu veriler sırasıyla 3148-3201 cm⁻¹ (cc-pvtz temel setine göre) ve 3154-3199 cm⁻¹ (6-311++g (2d,2p) temel setine göre) tespit edilmiş ve teorik olarak hesaplanan frekansların deneysel verilerle uyum içinde olduğunu görülmüştür.

Bileşiklerin >C=O gerilme piki 1702-1749 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir ve karşılık gelen teorik değer 1799-1802 cm⁻¹ (cc-pvtz temel setine göre) ve 1788-1790 cm⁻¹ (6-311++g(2d,2p) temel setine göre) dir. Bu pik akriloil grubunun varlığını gösterir. Bileşiklerin -OH gerilme piki, literatürle uyumlu olarak 3584-3180 cm⁻¹' de gözlenmiştir (İspir, 2009; Harisha, 2017) ve karşılık gelen teorik değer, 3812 cm⁻¹ aralığında (cc-pvtz temel setine göre) ve 3832 cm⁻¹ (6-311++g(2d,2p) temel setine göre) hesaplanmıştır. Azo grubunun (-N=N-) karakteristik gerilme piki, literatürde orta şiddette pikler olarak 1400-1550 cm⁻¹ aralığında gözlenir (Athira, 2017; Teo, 2015).

Tarafımızdan yapılan çalışmada, sentezlenen bileşiklerin (**VIII-XII**) -N=N- gerilme pikleri deneysel olarak 1407-1442 cm⁻¹ ve 1513 -1548 cm⁻¹' de görülürken; teorik olarak 496-1547cm⁻¹ (cc-pvtz temel setine göre) ve 1478-1543 cm⁻¹ (6-311++g(2d,2p) temel setine göre) hesaplanmıştır. Deneysel olarak imin -CH=N- grubuna ait (**VIII-XII** numaralı bileşikler için) gerilme piki 1504-1598 cm⁻¹ de

gözlenirken, bu değerler teorik olarak $1687-1688\text{ cm}^{-1}$ (cc-pvtz temel setine göre) ve $1680-1681\text{ cm}^{-1}$ (6-311++g(2d,2p) temel seti) olarak hesaplanmıştır. $2968-2850\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar, imin ve akriloil gruba bağlı asimetrik ve simetrik C-H gerilme pikine karşılık gelirken; teorik hesaplamalar sonucunda bu pikler, $3005-3009\text{ cm}^{-1}$ (cc-pvtz temel setine göre) ve $3014-3017\text{ cm}^{-1}$ (6-311++g(2d,2p) temel setine göre) olarak hesaplanmıştır. $>C=C<$ gerilme pikleri deneysel olarak $1672-1595\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenirken, deneysel verilerle uyumlu bir şekilde karşılık gelen teorik değerler $1543-1651\text{ cm}^{-1}$ (cc-pvtz temel setine göre) ve $1542-1645\text{ cm}^{-1}$ (6-311++g(2d,2p) baz setine) de hesaplanmıştır. Bileşik **XII**'de NO_2 grubuna ait gerilme pikleri 1504 cm^{-1} ve 1323 cm^{-1} de (Şekil 4.35.) kuvvetli bir bant olarak gözlenirken, aynı pikler teorik olarak 1582 cm^{-1} ve 1367 cm^{-1} de (cc-pvtz temel setine göre) ve 1561 cm^{-1} ve 1360 cm^{-1} de (6-311++g(2d,2p) temel setine göre) hesaplanmıştır.

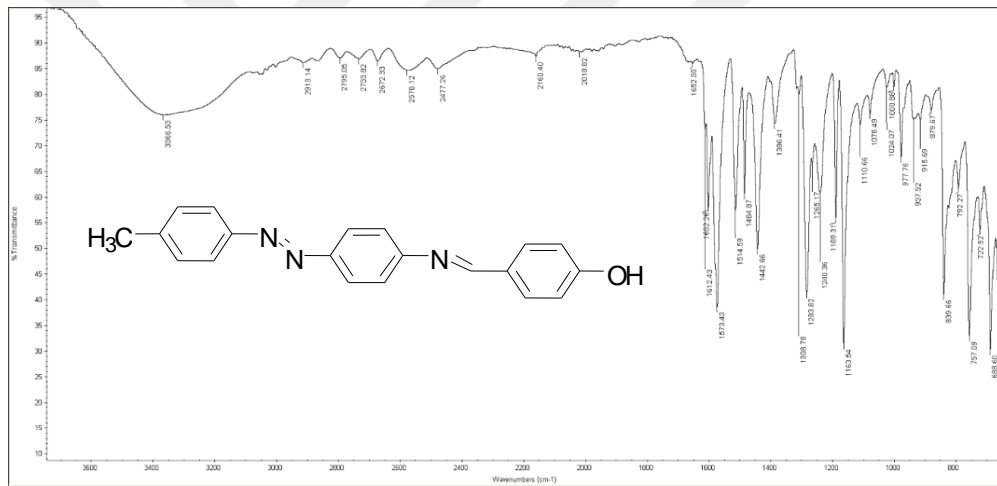


Şekil 4.35 . I Numaralı bileşiğin IR spektrumu

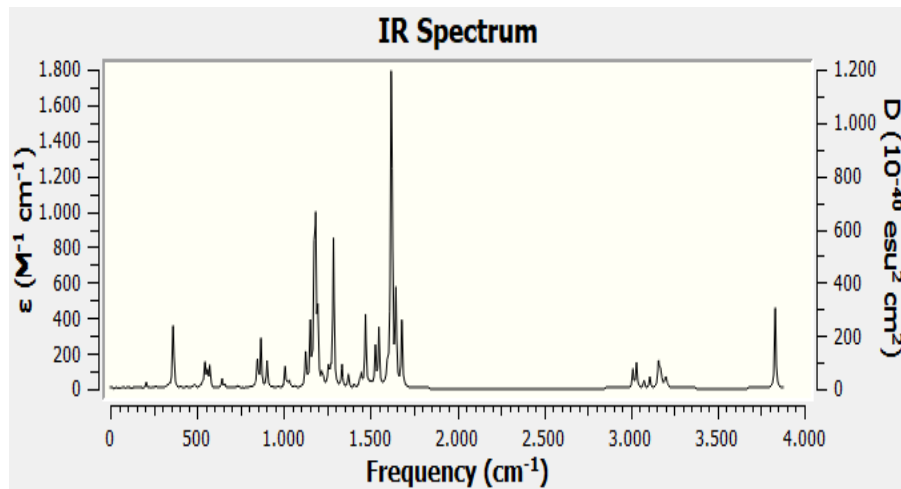
Şekil 4.35'de I numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinden, $3200-2672\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde hidroksil grubuna ait yayvan şekilde gerilme piki görülmektedir. 3042 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme piki, $2914-2863\text{ cm}^{-1}$ ise alifatik $=C-H$ gerilme pikleri görülmektedir. 1573 cm^{-1} ' de aromatik halkaya ait $-C=C-$ titreşimi, 1602 cm^{-1} - $CH=N-$ imin grubuna ait gerilme piki, 1283 cm^{-1} de ise Ar-O tekli bağına ait gerilme titreşimi tespit edilmiştir. Başlangıç bileşiği olan anilinden farklı olarak, *p*-

hidroksibenziliden anilin bileşiğinde $3423-3350\text{ cm}^{-1}$ N-H grubuna ait gerilme pikinin ortadan kalktığı görülmüştür.

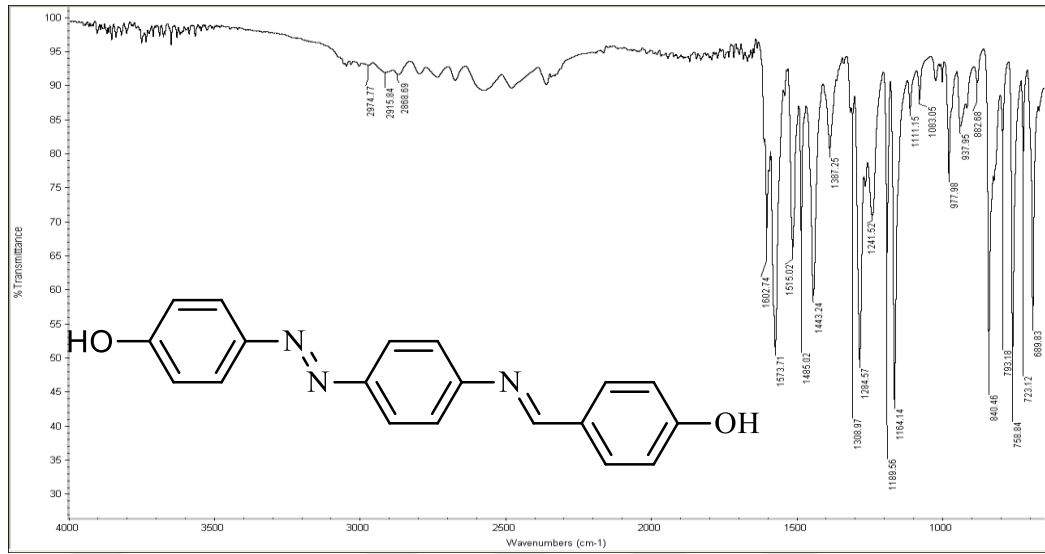
Şekil 4.36' da II numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinden, $3551-3071\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde hidroksil grubuna ait yayvan şekilde gerilme piki görülmektedir. 3039 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme piki, $2913-2854\text{ cm}^{-1}$ ise alifatik $>\text{C-H}$ gerilme pikleri görülmektedir. $1573-1652\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik halkaya ait $-\text{C}=\text{C}-$ ikili bağına ait titreşim, 1602 cm^{-1} $-\text{CH}=\text{N}-$ imin gurubuna ait pik, 1283 cm^{-1} de ise Ar-O tekli bağına ait gerilme titreşimi, $-\text{N}=\text{N}-$ gurubuna ait gerilme titreşimi $1514-1542\text{ cm}^{-1}$ başlangıç bileşiğinden farklı olarak tespit edilmiştir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Teorik IR spektrumu Şekil 4.37' de görülmektedir.



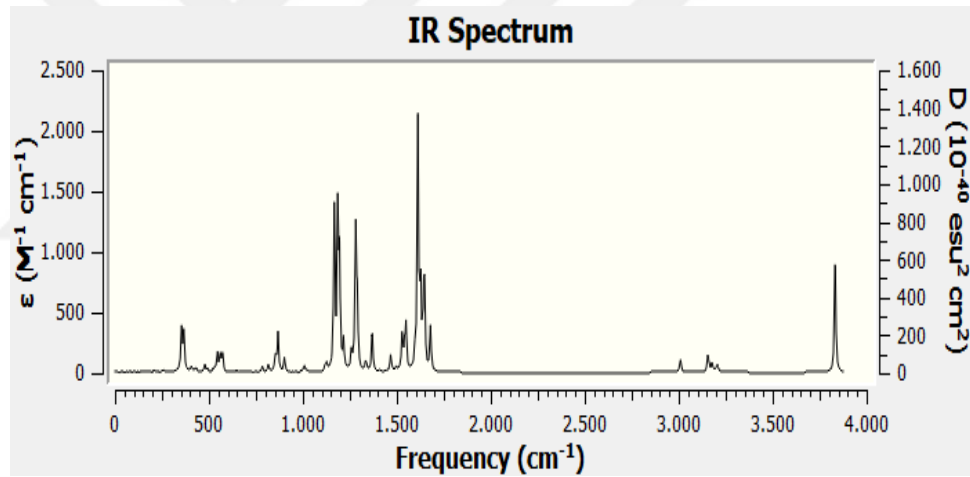
Şekil 4.36. II Numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.37. II Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu



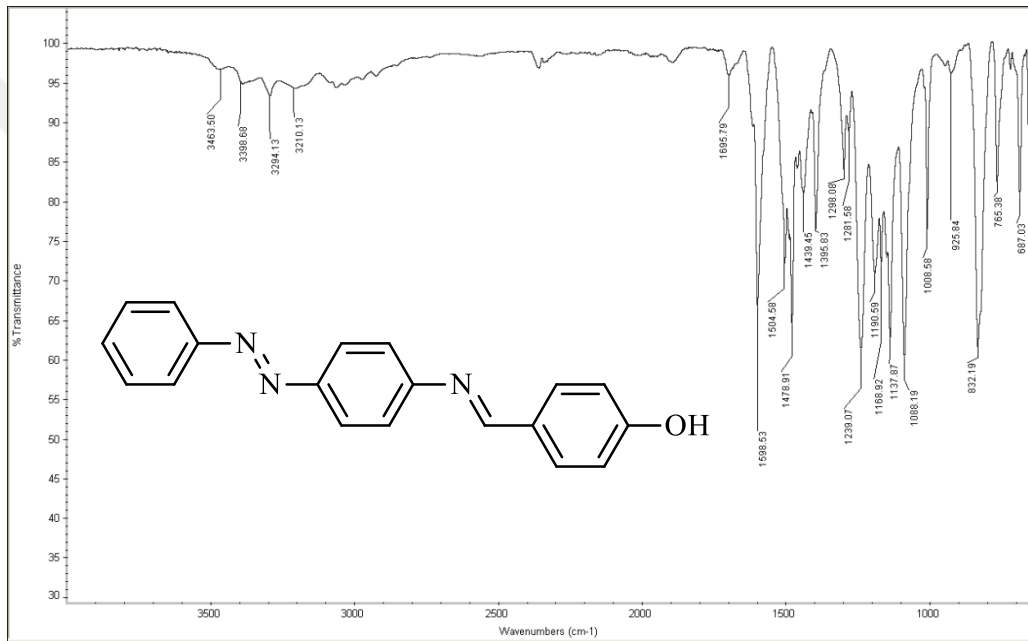
Şekil 4.38. . III Numaralı bileşiğin IR spektrumu



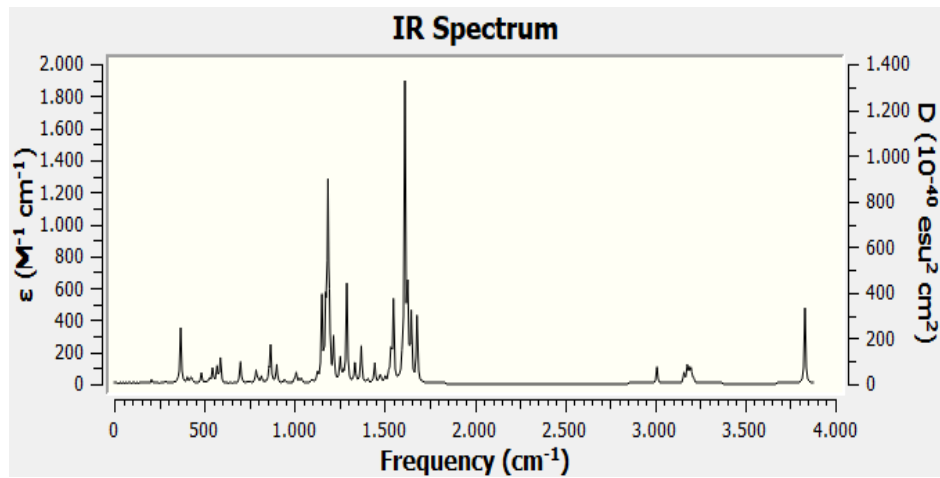
Şekil 4.39. III Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu

Şekil 4.38’de III numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde, 3473-3087 cm^{-1} bölgesinde hidroksil grubuna ait yayvan şekilde gerilme piki görülmektedir. 3042 cm^{-1} ’de aromatik C–H gerilme piki, 2923-2872 cm^{-1} ise alifatik >C–H gerilme pikleri görülmektedir. 1612-1573 cm^{-1} ’de aromatik halkaya ait -C=C- ikili bağına ait titreşim, 1602 cm^{-1} -CH=N- imin grubuna ait gerilme piki 1283, 1243, 1163 cm^{-1} ’de ise Ar–O tekli bağına ait gerilme titreşimi tespit edilmiştir. N=N- grubuna ait 1514-1442 cm^{-1} başlangıç bileşiğinden farklı olarak tespit edilmiştir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Teorik IR spektrumu Şekil 4.39’da görülmektedir.

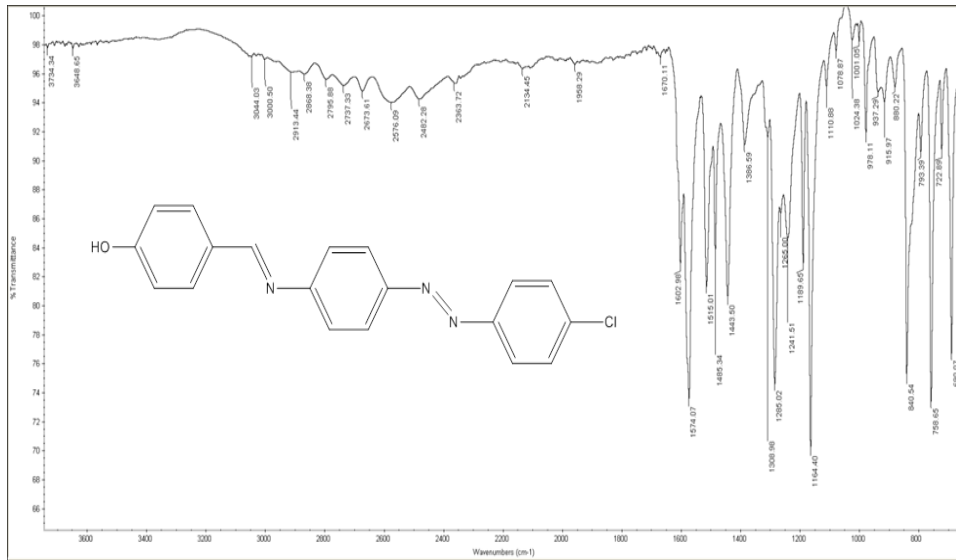
Şekil 4.40'da IV numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinden, 3483-3085 cm^{-1} bölgesinde hidroksil grubuna ait yayvan şekilde gerilme piki görülmektedir. 3041 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme piki, 2918-2863 cm^{-1} ise alifatik $>\text{C-H}$ gerilme pikleri görülmektedir. 1595 cm^{-1} ' de $-\text{C}=\text{C}-$ ikili bağına ait titreşim, 1602 cm^{-1} $-\text{CH}=\text{N}-$ imin gurubuna ait gerilme piki, 1239-1137 cm^{-1} de ise Ar-O tekli bağına ait gerilme titreşimi tespit edilmiştir. 1514-1478 cm^{-1} de $\text{N}=\text{N}-$ gurubuna ait gerilme piki başlangıç bileşiğinden farklı olarak tespit edilmiştir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Teorik IR spektrumu Şekil 4.41' de görülmektedir.



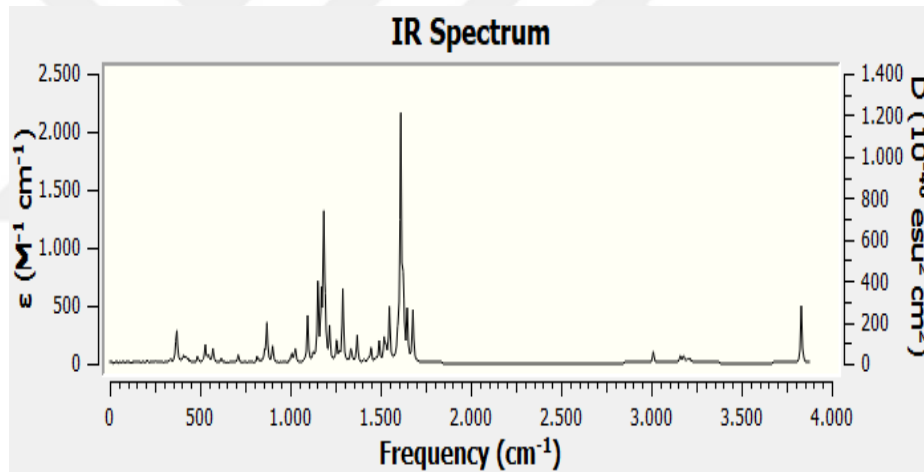
Şekil 4.40. IV Numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.41. IV Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu

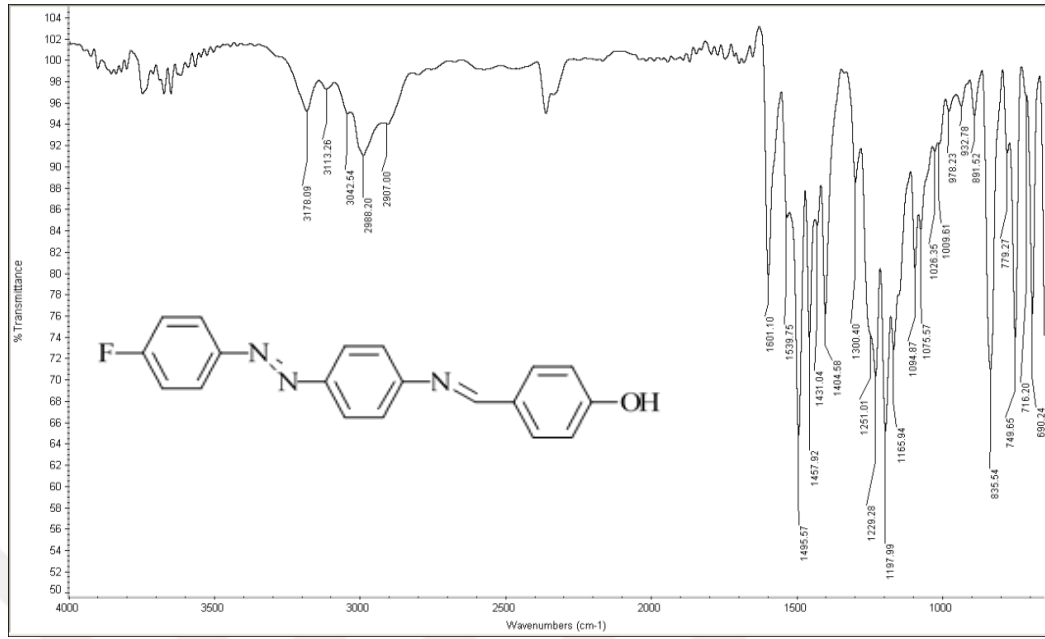


Şekil 4.42. V Numaralı bileşiğin IR spektrumu

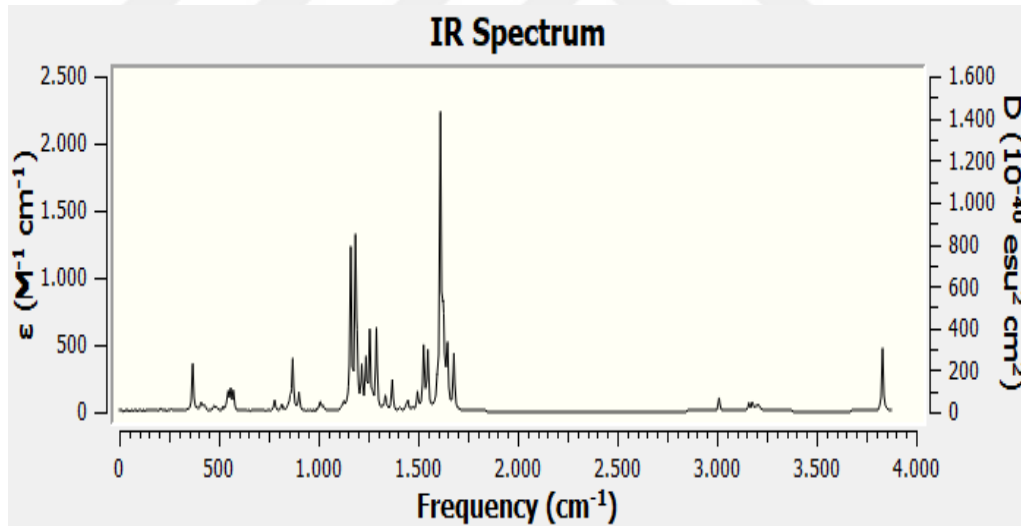


Şekil 4.43. V Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu

Şekil 4.42’de V numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinden, 3301-2648 cm^{-1} bölgesinde hidroksil grubuna ait yayvan şekilde gerilme piki görülmektedir. 3044 cm^{-1} ’de aromatik C–H gerilme piki, 2913-2868 cm^{-1} ise alifatik >C–H gerilme pikleri görülmektedir. 1670-1574 cm^{-1} ’de aromatik halkaya ait -C=C- ikili bağına ait titreşim, 1602 cm^{-1} ’de -CH=N- imin gurubuna ait gerilme piki, 1285-1164 cm^{-1} ’de Ar–O tekli bağına ait gerilme titreşimi, 840 cm^{-1} ’de C-Cl pikine ait gerilme titreşimi tespit edilmiştir. 1515-1443 cm^{-1} ’de -N=N- gurubuna ait gerilme piki başlangıç bileşiğinden farklı olarak tespit edilmiştir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Teorik IR spektrumu Şekil 4.43’de görülmektedir.



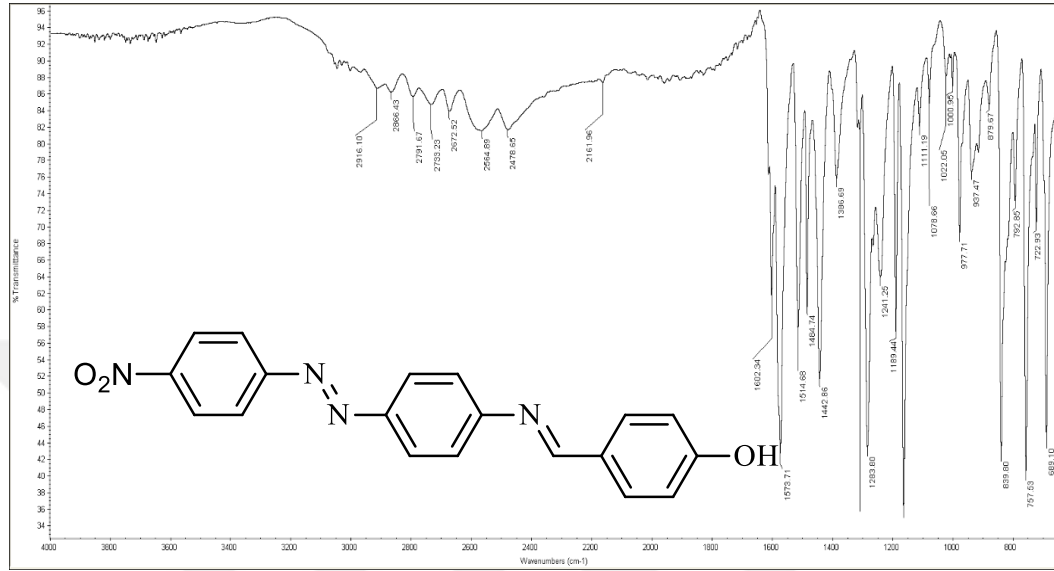
Şekil 4.44. VI Numaralı bileşiğin IR spektrumu



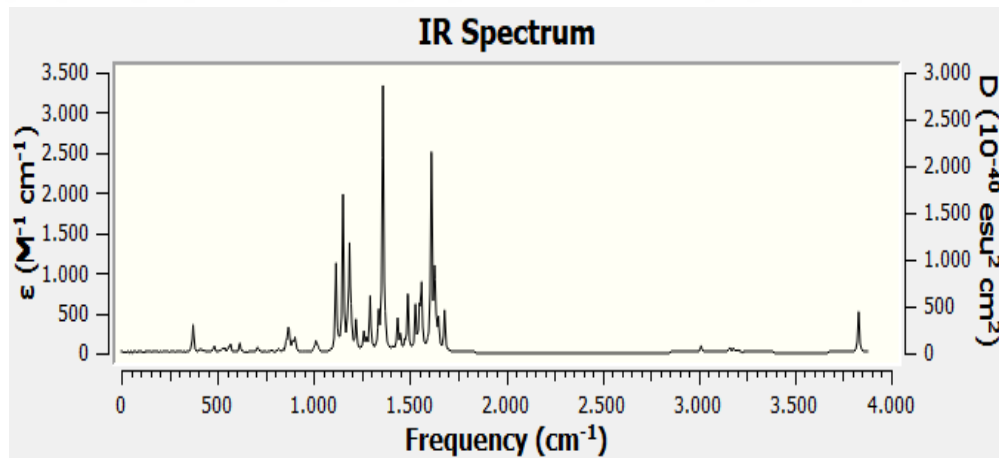
Şekil 4.45. VI Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu

Şekil 4.44' de VI numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinden, 3386-2745 cm^{-1} bölgesinde hidroksil grubuna ait yayvan şekilde gerilme piki görülmektedir. 3042 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme piki, 2924-2874 cm^{-1} ise alifatik >C-H gerilme pikleri görülmektedir. 1573 cm^{-1} ' de aromatik halkaya ait -C=C- ikili bağına ait titreşim, 1602 cm^{-1} ' de -CH=N- imin gurubuna ait pik, 1283-1163 cm^{-1} ' de ise Ar-O tekli bağına ait gerilme titreşimi, 1193 cm^{-1} ' de C-F pikine ait gerilme titreşimi tespit

edilmiştir. N=N- gurubuna ait gerilme piki $1514-1443\text{ cm}^{-1}$, de başlangıç bileşiğinden farklı olarak tespit edilmiştir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Teorik IR spektrum Şekil 4.45.' de görülmektedir.



Şekil 4.46. VII Numaralı bileşiğin IR spektrumu

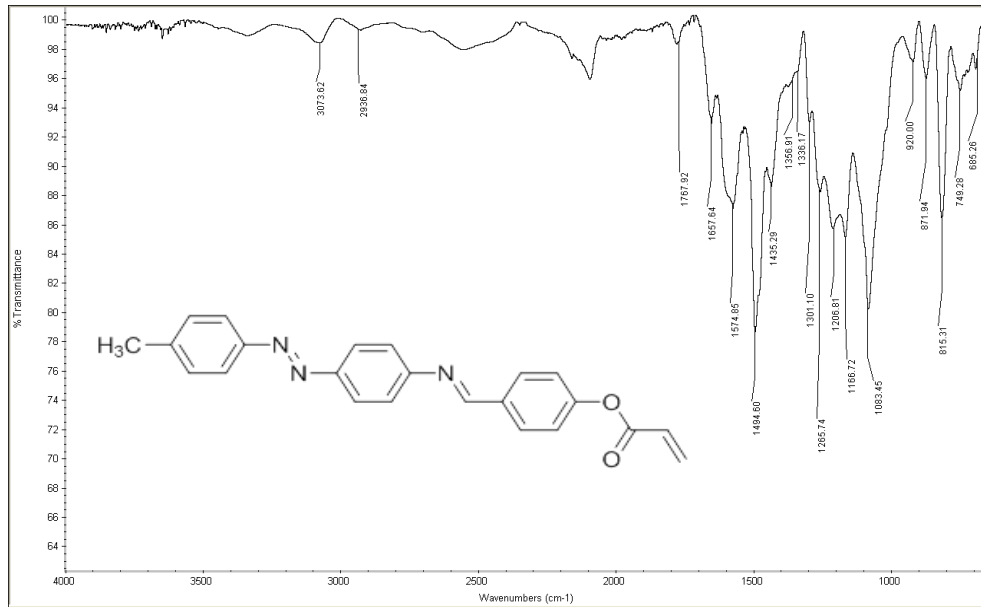


Şekil 4.47. VII Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu

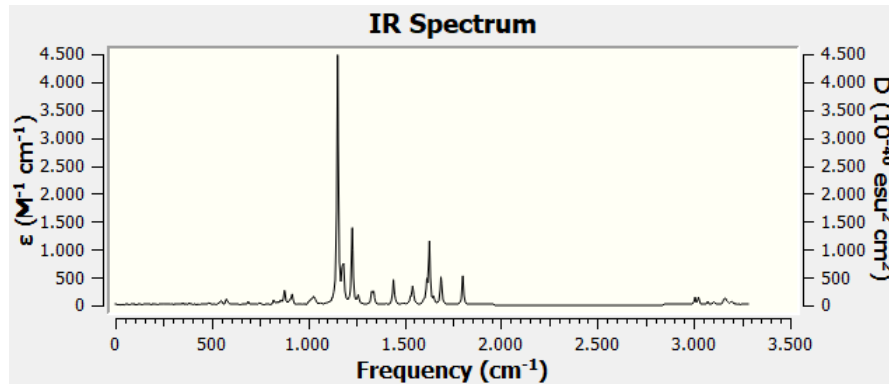
Şekil 4.46' da VII numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinden, $3544-3068\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde hidroksil grubuna ait yayvan şekilde gerilme piki görülmektedir. 3047 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme piki, $2925-2864\text{ cm}^{-1}$ ise alifatik $>\text{C}-\text{H}$ gerilme pikleri görülmektedir. 1572 cm^{-1} de aromatik halkaya ait $-\text{C}=\text{C}-$ ikili bağına ait titreşim, 1602 cm^{-1} de $-\text{CH}=\text{N}-$ imin gurubuna ait gerilme piki, $1283-1163\text{ cm}^{-1}$ de ise Ar-O

tekli bağına ait gerilme titreşimi, 1484-1388 cm^{-1} ' de NO_2 gerilme piki tespit edilmiştir. $\text{N}=\text{N}$ - gurubuna ait gerilme piki 1514-1442 cm^{-1} ' de başlangıç bileşiğinden farklı olarak tespit edilmiştir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.47).

Şekil 4.48' de VIII numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde, II numaralı bileşiğine ait 3551-3071 cm^{-1} aralığında görülen yayvan pik, bileşiğin akriloillenmesi sonucunda kaybolduğu tespit edilmiştir. Karbonil grubuna ait ($>\text{C}=\text{O}$) 1767 cm^{-1} ' de pikin varlığı yapıyı akriloil grubunun bağlandığını göstermektedir. 3053 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2972-2883 cm^{-1} ' de alifatik C-H gerilme piki gözlenmiştir. Aromatik halkadan kaynaklanan $>\text{C}=\text{C}<$ gerilme titreşimi 1657 cm^{-1} , imin gurubuna ait gerilme piki 1573 cm^{-1} , azo gurubuna ait gerilme piki 1494-1435 cm^{-1} ' de tespit edilmiştir. 1206-1183 cm^{-1} ' de Ar-O pikleri tespit edilmiştir. Akriloil grubunun elektron çekici etkisi ile II bileşikte 1602 cm^{-1} ' de görülen imin grubuna ait pikin, VIII numaralı bileşikte 1574 cm^{-1} ' e kaydığı gözlemlenmektedir. Başlangıçtan farklı olarak azo gurubuna ait orta şiddetli piklerin de 1514 cm^{-1} ve 1442 cm^{-1} ' den; 1454 cm^{-1} ve 1435 cm^{-1} ' e kaydığı tespit edilmiştir. Bu kaymalarda yapıya akriloil grubunun bağlandığını göstermektedir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.49).

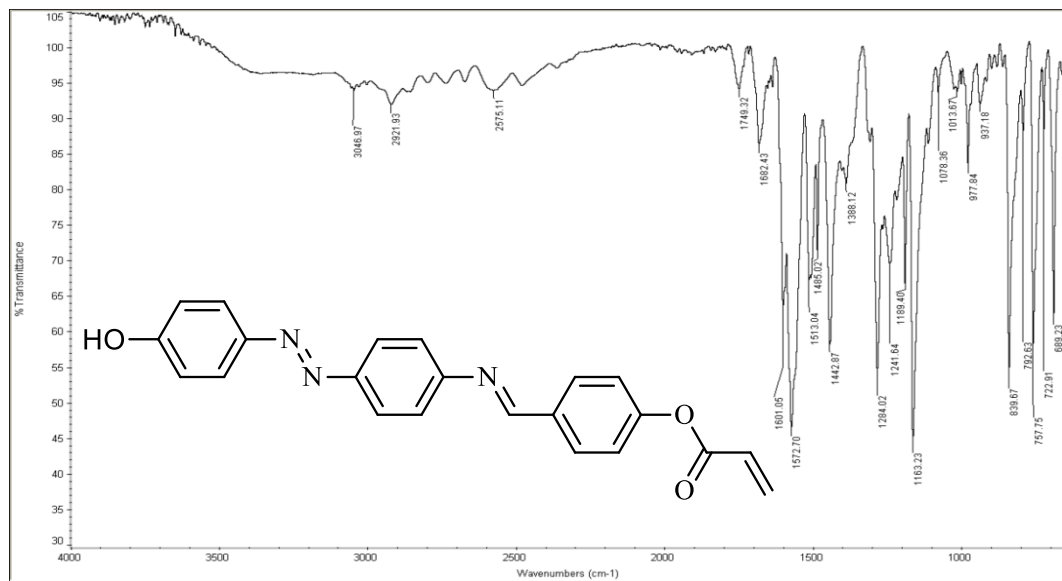


Şekil 4.48. VIII Numaralı bileşiğin IR spektrumu

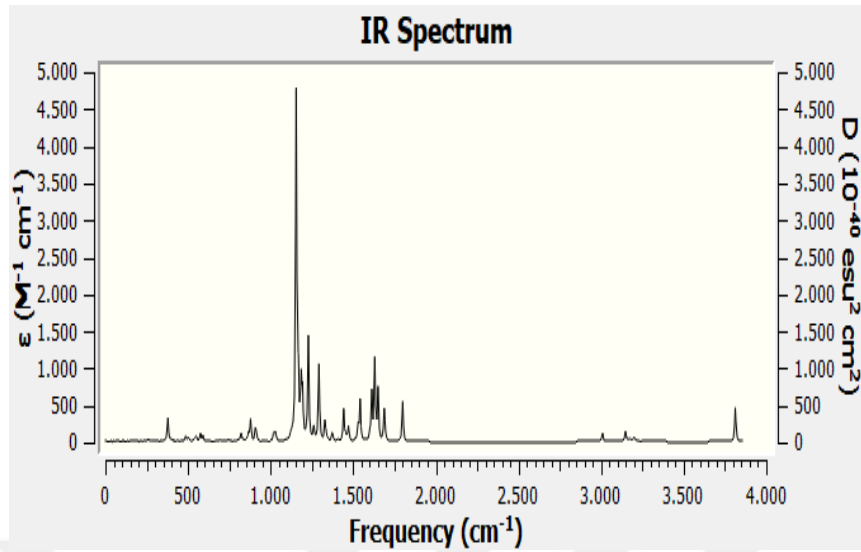


Şekil 4.49. VIII Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu

Şekil 4.50’de **IX** numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde, **III** numaralı bileşiğine ait $3473\text{-}3087\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen yayvan pik, bileşiğin akriloillenmesi sonucunda kaybolduğu görülmektedir. Karbonil grubuna ait ($>\text{C}=\text{O}$) 1749 cm^{-1} pikin varlığı yapıya akriloil grubunun bağlandığını göstermektedir. 3046 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, $2921\text{-}2875\text{ cm}^{-1}$ ’ de alifatik $>\text{C-H}$ gerilme piki, $1284\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$ ’ de Ar-O pikleri tespit edilmiştir. Aromatik halkadan kaynaklanan $>\text{C}=\text{C}<$ gerilme titreşimi 1662 cm^{-1} , imin grubuna ait gerilme piki 1572 cm^{-1} , azo grubuna ait gerilme piki $1513\text{-}1442\text{ cm}^{-1}$ ’ de tespit edilmiştir. .Akriloil grubunun elektron çekici etkisi ile **III** bileşikte 1602 cm^{-1} ’ de görülen imin grubuna ait pikin, **IX** numaralı bileşikte 1572 cm^{-1} ’e kaydığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.50. IX Numaralı bileşiğin IR spektrumu



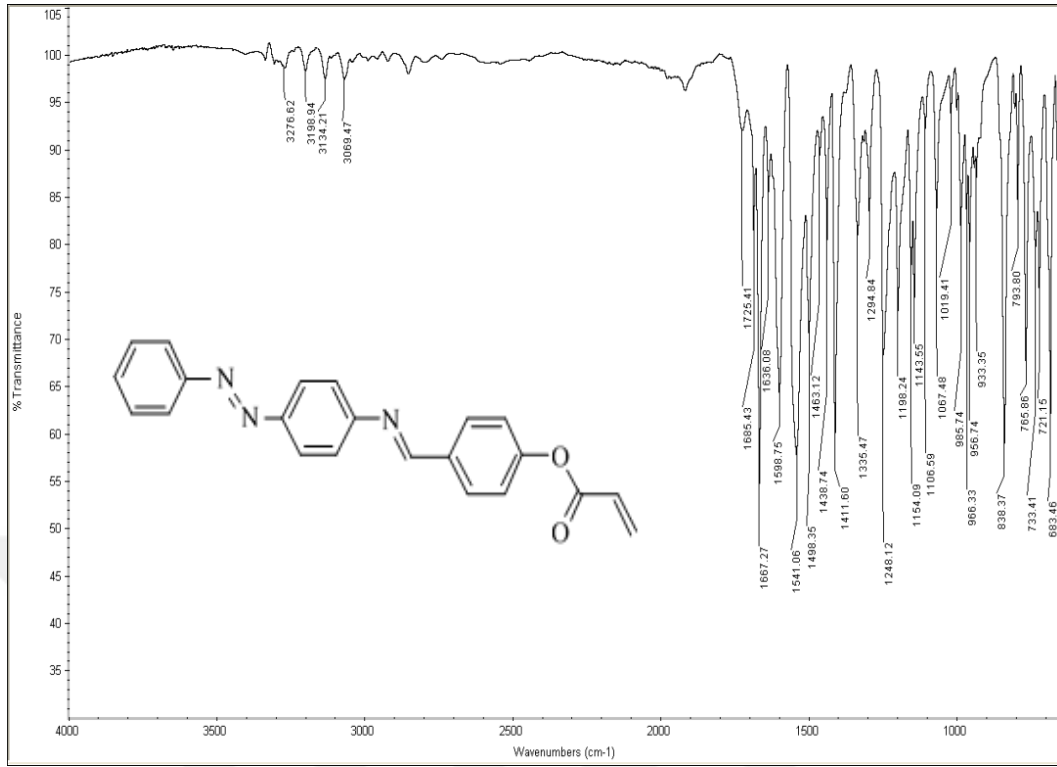
Şekil 4.51. IX Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu

Başlangıçtan farklı olarak azo grubuna ait orta şiddetli piklerin de 1514 cm^{-1} ve 1442 cm^{-1} ' den; 1513 cm^{-1} ve 1442 cm^{-1} ' e kaydıği tespit edilmiştir. Bu kaymalarda yapıya akriloil grubunun bağlandığı göstermektedir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.51).

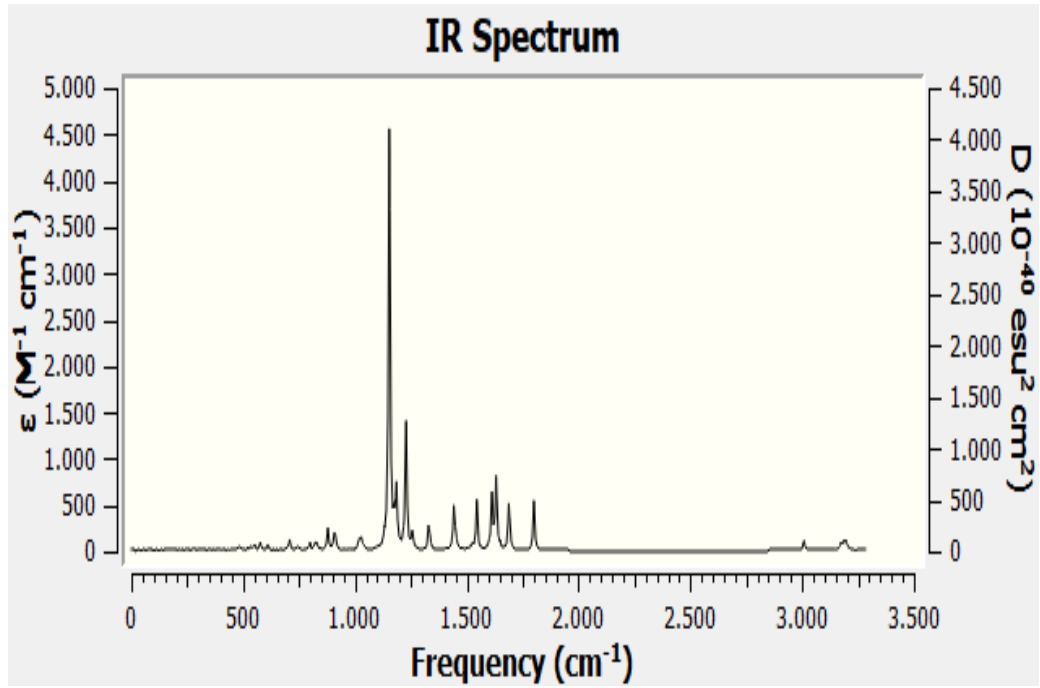
Şekil 4.52' de X numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde, IV numaralı bileşiğine ait $3483\text{-}3085\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen yayvan pik, bileşiğin akriloillenmesi sonucunda kaybolduğu görülmektedir. Karbonil grubuna ait ($>\text{C}=\text{O}$) 1725 cm^{-1} pikin varlığı tespit edilmiştir. 3134 cm^{-1} aromatik C-H piki, $2924\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik $>\text{C-H}$ gerilme piki, 1248 cm^{-1} ' de Ar-O piki gözlenmiştir.

Aromatik halkadan kaynaklanan $>\text{C}=\text{C}<$ gerilme titreşimi 1668 cm^{-1} , imin grubuna ait gerilme piki 1598 cm^{-1} , azo grubuna ait gerilme piki $1541\text{-}1411\text{ cm}^{-1}$ ' de tespit edilmiştir. Akriloil grubunun elektron çekici etkisi ile IV bileşikte 1602 cm^{-1} ' de görülen imin grubuna ait pikin, X numaralı bileşikte 1598 cm^{-1} 'e kaydıği gözlemlenmektedir.

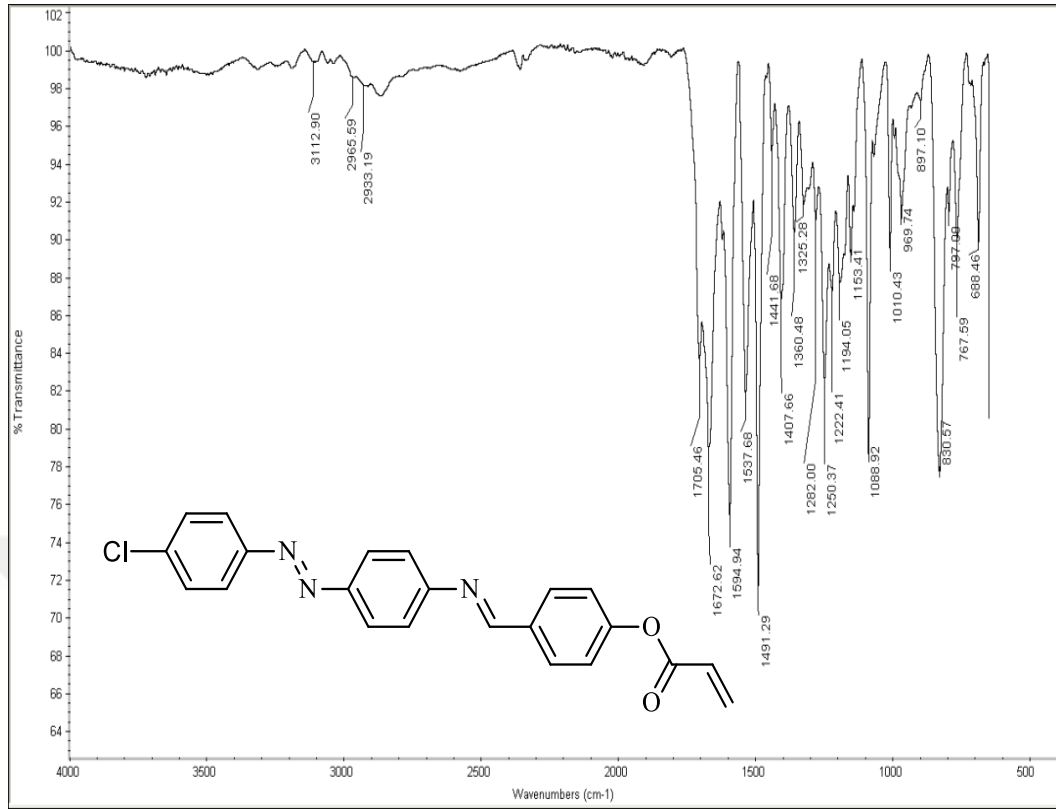
Başlangıçtan farklı olarak azo grubuna ait orta şiddetli piklerin de 1504 cm^{-1} ve 1478 cm^{-1} ' den; 1541 cm^{-1} ve 1411 cm^{-1} ' e kaydıği tespit edilmiştir. Bu kaymalarda yapıya akriloil grubunun bağlandığı göstermektedir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.53).



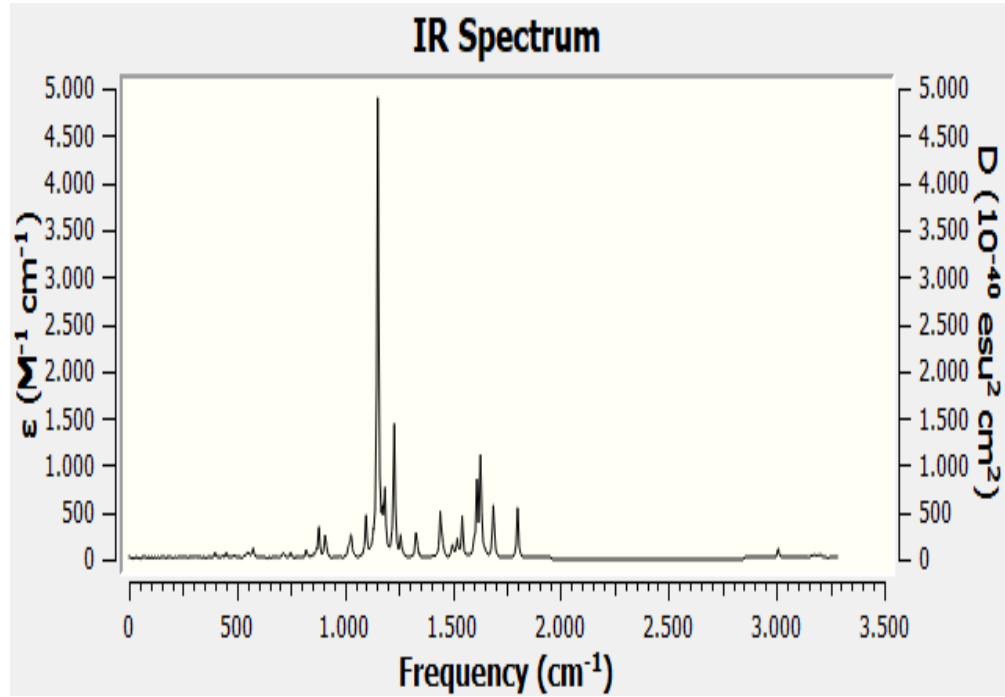
Şekil 4.52. X Numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.53. X Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu



Şekil 4.54. XI Numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.55. XI Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu

Şekil 4.54' de **XI** numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde, **V** numaralı bileşiğine ait 3301-2648 cm^{-1} aralığında görülen yayvan pik, bileşiğin akriloillenmesi sonucunda kaybolduğu görülmektedir. Karbonil grubuna ait ($>\text{C}=\text{O}$) 1705 cm^{-1} pikin varlığı tespit edilmiştir. 3112 cm^{-1} aromatik C-H piki, 2965-2933 cm^{-1} ' de alifatik C-H gerilme piki, 1250-1088 cm^{-1} ' de Ar-O piki ve 830 cm^{-1} ' de yapıya ait $-\text{C}-\text{Cl}-$ piki gözlenmiştir.

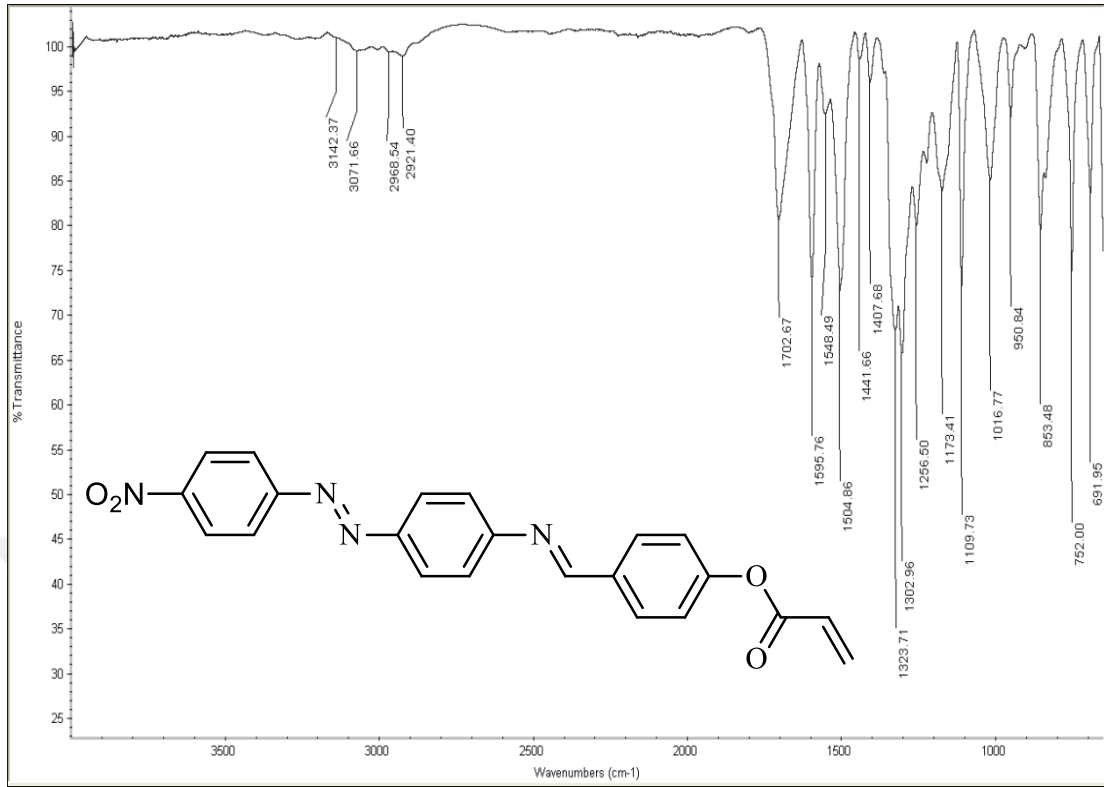
Aromatik halkadan kaynaklanan $>\text{C}=\text{C}<$ gerilme titreşimi 1672 cm^{-1} , imin gurubuna ait gerilme piki 1594 cm^{-1} , azo gurubuna ait gerilme piki 1537-1407 cm^{-1} de tespit edilmiştir.

Akriloil grubunun elektron çekici etkisi ile **V** bileşikte 1602 cm^{-1} de görülen imin grubuna ait pikin, **XI** numaralı bileşikte 1594 cm^{-1} e kaydığı gözlemlenmektedir. Başlangıçtan farklı olarak azo gurubuna ait orta şiddetli piklerin de 1515 cm^{-1} ve 1443 cm^{-1} ' den; 1537 cm^{-1} ve 1407 cm^{-1} ' e kaydığı tespit edilmiştir. Bu kaymalarda yapıya akriloil grubunun bağlandığını göstermektedir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.55).

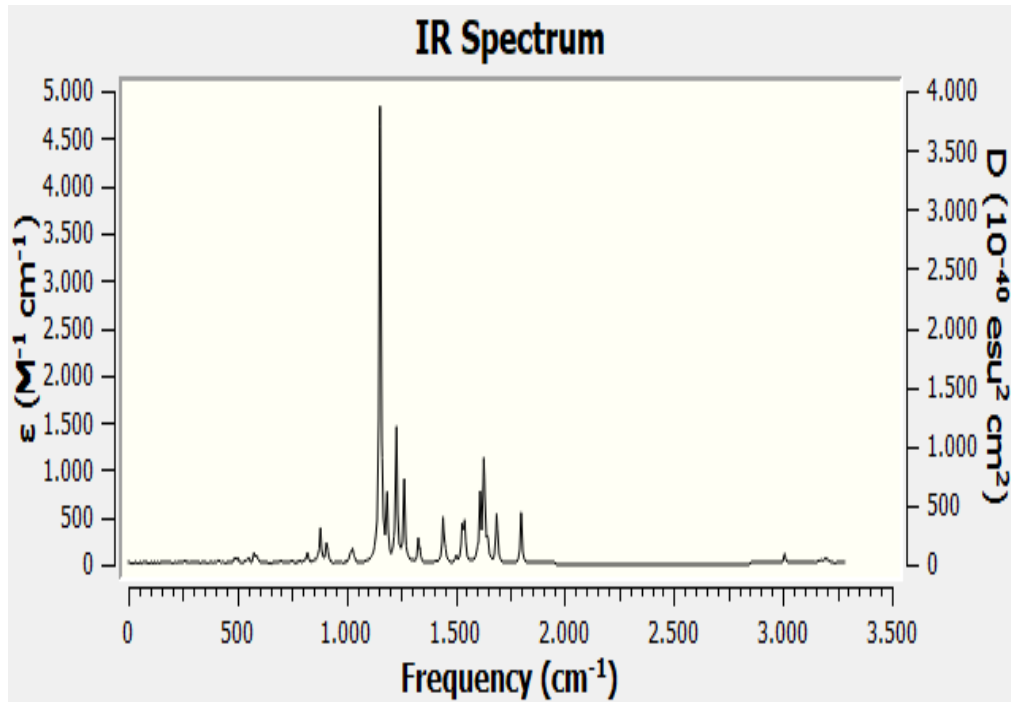
Şekil 4.56' da **XII** numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde, **VII** numaralı bileşiğine ait 3544-3068 cm^{-1} aralığında görülen yayvan pik, bileşiğin akriloillenmesi sonucunda kaybolduğu görülmektedir. Karbonil grubuna ait ($>\text{C}=\text{O}$) 1702 cm^{-1} de pikin varlığı tespit edilmiştir. 3071 cm^{-1} ' de aromatik C-H gerilme piki, 2968-2911 cm^{-1} ' de alifatik C-H gerilme piki, 1173-1016 cm^{-1} ' de Ar-O piki ve 1504-1323 cm^{-1} ' de yapıya ait $-\text{C}-\text{NO}_2$ piki gözlenmiştir.

Aromatik halkadan kaynaklanan $>\text{C}=\text{C}<$ gerilme titreşimi 1595 cm^{-1} , imin gurubuna ait gerilme piki 1504 cm^{-1} , azo gurubuna ait gerilme piki 1548-1407 cm^{-1} de tespit edilmiştir.

Akriloil grubunun elektron çekici etkisi ile **VII** bileşikte 1602 cm^{-1} ' de görülen imin grubuna ait pikin, **XII** numaralı bileşikte 1504 cm^{-1} ' e kaydığı gözlemlenmektedir. Başlangıçtan farklı olarak azo gurubuna ait orta şiddetli piklerin de 1514 cm^{-1} ve 1442 cm^{-1} ' den; 1548 cm^{-1} ve 1407 cm^{-1} ' e kaydığı tespit edilmiştir. Bu kaymalarda yapıya akriloil grubunun bağlandığını göstermektedir. Bu piklerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.57).



Şekil 4.56. XII Numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.57. XII Numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu

Çizelge 4.4. Bileşik I-VII'nin deneysel IR spektrum verileri

Bileşik	VO-H	V C-H Arom.	V=C-H Aliph.	VCH=N	VC=C	VN=N	VAr-O	Diğer fonksiyonel gruplar
I	3200- 2672	3042	2914 2863	1602	1573	-	1283	-
II	3551- 3071	3039	2913 2854	1602	1652 1573	1514 1442	1283	2913 ve 2872 (CH ₃)
III	3473- 3087	3042	2923 2872	1602	1612 1573	1514 1442	1283 1240 1163	-
IV	3483- 3085	3041	2918 2863	1602	1595	1504 1478	1239 1137	-
V	3301- 2648	3044	2913 2868	1602	1670 1574	1515 1443	1285 1164	840 (C-Cl)
VI	3386- 2745	3042	2924 2874	1602	1573	1514 1443	1283 1163	1193 (C-F)
VII	3544- 3068	3047	2925 2864	1602	1572	1514 1442	1283 1163	1484 ve 1388 (NO ₂)

Çizelge 4.5. Bileşik II-VII'nin teorik IR spektrum verileri

Bileşik	VO-H	V C-H Arom.	V=C-H Aliph.	VCH=N	VC=C	VN=N	VAr-O	Diğer fonksiyonel gruplar
II	3832	3179(r2)	3011	1680	1646	1490	1286	3109
		3160 (r3)			1618	1438		3076
		3158 (r1)			1548			3032(CH ₃)
III	3833(r3)	3178 (r2)	3009	1678	1642	1496	1289(r1)	3833 (O-H)
	3831 (r1)	3159 (r1)			1612	1466	1281 (r2)	
		3153 (r3)			1527			
IV	3831	3199 (r3)	3010	1679	1647	1534	1290	-
		3179 (r2)			1612	1445		
		3176 (r1)			1548			
V	3831	3218(r3-zayıf)	3010	1679	1647	1530	1290	1095 (C-Cl)
		3180(r2)			1612	1492		
		3160 (r1)			1548			
VI	3831	3210(r3-zayıf)	3010	1679	1647	1496	1290	1238 (C-F)
		3179(r2)			1612	1439		
		3160 (r1)			1527			
VII	3830	weak (r3)	3012	1679	1647	1528	1292	1359 (NO ₂)
		3205(r2)			1611	1488		
		3160 (r1)			1528			

r1: halka 1, r2: halka 2, r3: halka

Çizelge 4.6. Bileşik VIII-XII' nin deneysel IR spektrum verileri

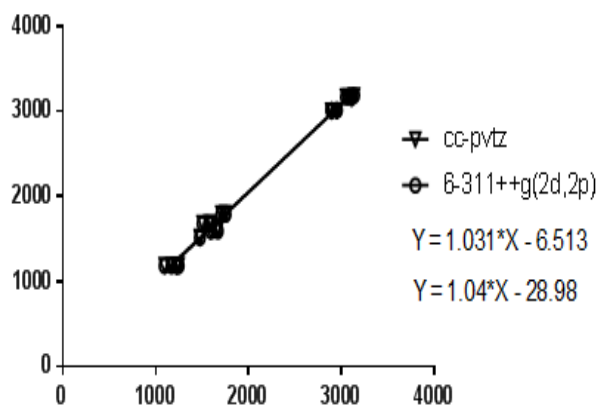
Bileşik	ν_{C-H} Arom..	ν_{C-H} Aliph.	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{CH=N}$	$\nu_{N=N}$	ν_{Ar-O}	Diğer fonksiyonel gruplar
VIII	3053	2972 2883	1749	1671	1594	1540 1411	1249 1045	2921-2883 (-CH ₃)
IX	3046	2921 2875	1749	1662	1572	1513 1442	1284 1163	3584-3180 (-OH)
X	3134	2924 2850	1740	1668	1598	1541 1411	1248	-
XI	3112	2965 2933	1705	1672	1594	1537 1407	1250 1088	830 (-C-Cl)
XII	3071	2968 2921	1702	1595	1504	1548 1407	1173 1016	1504 (-NO ₂) 1323

Çizelge 4.7. Bileşik VIII-XII' nin teorik IR spektrum verileri

Bileşik	V _{C-H}	V _{C-H}	V _{C=O}	V _{C=C}	V _{CH=N}	V _{N=N}	V _{AR-O}	Diğer fonksiyonel gurplar
VIII	3165.08 3156.82	3005.98	1802.13	1651-1601	1688.44	1547.70 1505.87	1228.84 1152.53	3103-3024 (-CH ₃)
IX	3201.65 3148.76	3008.44	1799.37	1650-1601	1687.41	1547.33 1502.80	1228.32 1154.79	3812 (-OH)
X	3195.81 3186.18 3175.05	3008.64	1800.02	1647-1600	1687.90	1544.96 1505.99	1228.76 1153.21	-
XI	3175.48 3149.08	3008.46	1800.13	1648-1601	1687.81	1546.51 1504.18	1229.01 1153.61	784 (-C-Cl)
XII	3178.12 3168.98	3009.71	1800.97	1648-1543	1688.24	1533.93 1496.82	1230.77 1149.75	1582(-NO ₂) 1367
VIII	3169.96 3161.54	3014.21	1790.40	1645-1597	1681.54	1543.29 1489.97	1223.23 1148.17	3109-3031 (-CH ₃)
IX	3180.11 3154.68	3016.14	1788.75	1644-1597	1680.82	1543.17 1496.77	1222.99 1149.42	3832 (-OH)
X	3199.53 3190.01 3179.17	3016.30	1789.38	1642-1543	1681.45	1534.54 1478.73	1223.48 1148.58	-
XI	3179.47 3173.55	3016.19	1789.59	1643-1542	1681.35	1537.58 1497.38	1223.77 1148.22	780 (-C-Cl)
XII	3181.94 3173.79	3017.61	1790.54	1642-1542	1681.68	1529.27 1489.82	1225.53 1145.04	1561(-NO ₂) 1360

R Deneysel veri cc-pvtz, elde edilen 0.9941; Deneysel veri 6-311++g(2d,2p), elde edilen 0.9938

Deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon katsayısı $R = 0.99$ civarında hesaplanmıştır (Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7.), ve lineer regresyon eğrisi Şekil 4.58’ de verilmiştir.



Şekil 4.58. Deneysel ve teorik IR verilerinin doğrusal regresyon analiz

4.2.3. ¹H-NMR spektroskopisi

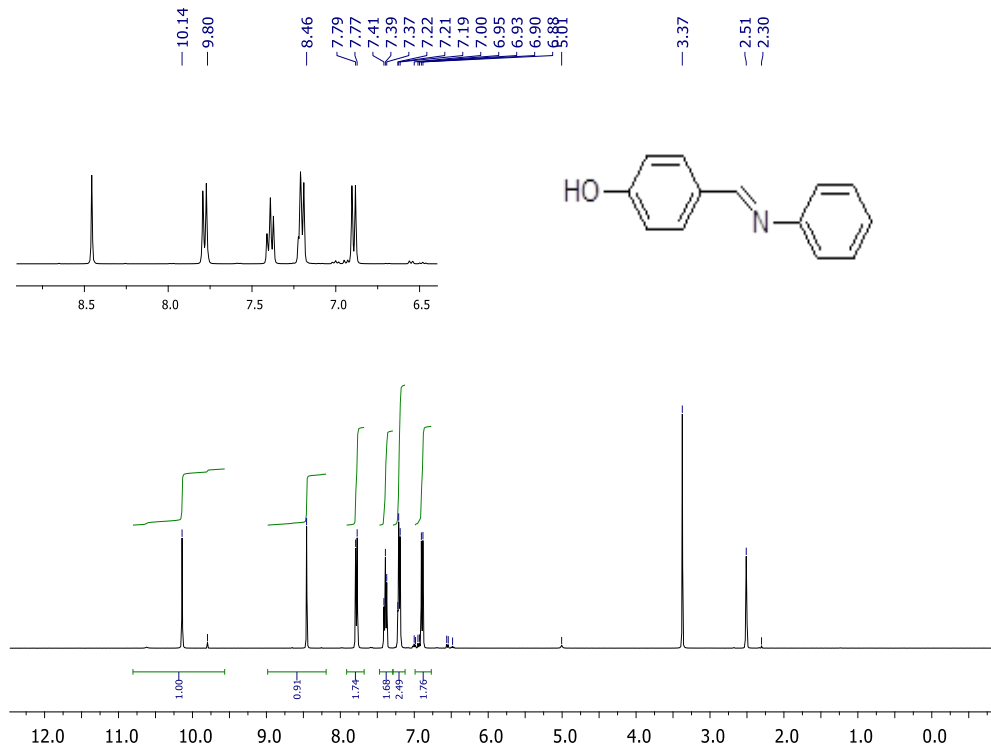
I-XII numaralı bileşiklerin, DMSO-d₆ ve TMS (tetrametilsilan) kullanılarak elde edilmiştir (Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9). **I-VII** numaralı bileşiklerin, ¹H-NMR spektrumlarında (Şekil 4.59-Şekil 4.65) aromatik protonlar, 7.81 ppm ve 6.67 ppm aralığında gözlenmiştir. İmin grubuna ait singlet pik, 8.45 ve 7.76 ppm aralığında gözlenmiştir. Aromatik protonlar doublet olarak ve birkaç durumda üst üste çakışan/multipletler olarak gözlenmiştir. Bileşik **I-VII**'nin OH grubuna ait proton singlet pikleri 13.03 ve 10.12 ppm'de gözlenirken, bileşik **IV**'ün OH grubuna ait proton 6.10 ppm' de tespit edilmiştir.

Bileşik **II**' de ¹H-NMR spktrumunda 1.91 ppm' de CH₃ grubuna ait tekli (singlet) pik belirlenmiştir. Hidroksil ve imin protonları, bileşik **VII**'nin spektrumundaki H1 ve H4 protonları için sırasıyla 13.03 ve 8.29 ppm'de singlet pikler olarak gözlenmiştir (Şekil 4.65.). 7.34-7.60 ppm'deki pikler, aromatik protonlardan gelen pikler olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.8.). **VII** numaralı bileşiğin nitro grubuna bitişik benzen halkası üzerinde yer alan protonları (H2-H7), nitro grubunun elektronegatif etkisinden dolayı, **I** numaralı unsübsitüe bileşiğin protonlarına (H2-H7) göre beklenildiği üzere aşağı alana kaymıştır.

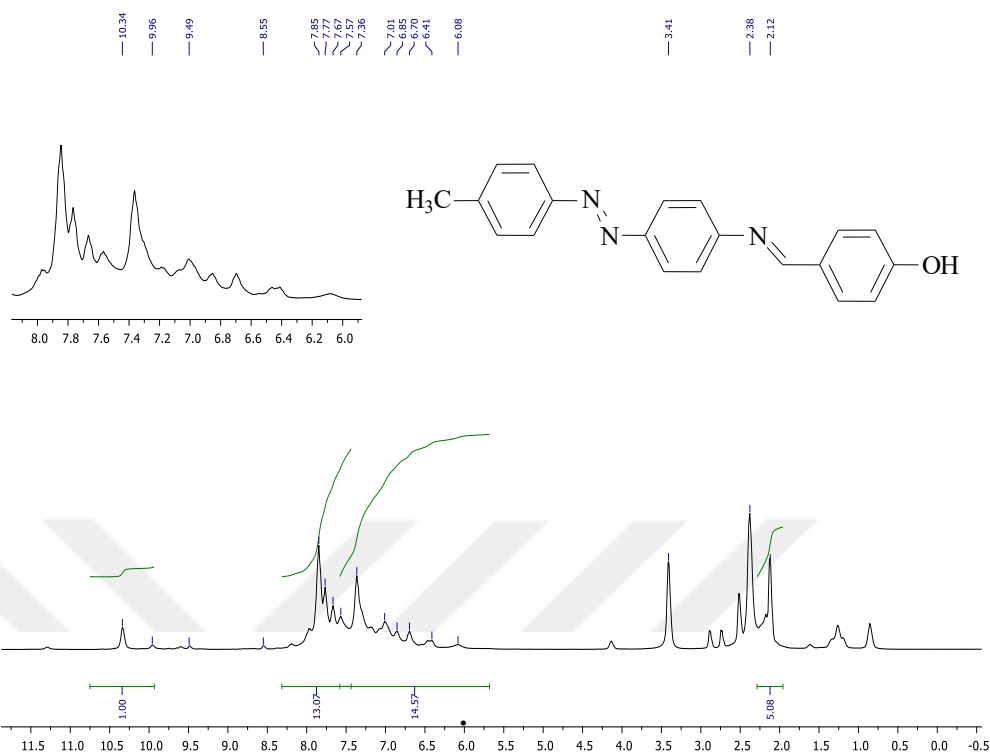
VIII-XII numaralı bileşiklerin deneysel ve teorik verileri birbiri ile uyumlu olup, elde edilen veriler Çizelge 4.9.' da verilmiştir. İmin protonları singlet pik olarak 7.92-8.31 ppm aralığında belirlenmiştir. **VIII-XII** numaralı bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında (Şekil 4.66, Şekil 4.68, Şekil 4.70, Şekil 4.72, Şekil 4.74) aromatik protonları, 8.22-6.68 ppm' de multipler pikler olarak gözlenmiştir.

Bileşik **XII**' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda H2 protonları, **VIII** ve **IX** bileşikleriyle karşılaştırıldığında nitro grubuna bağlı olarak aşağı alana kaymıştır.

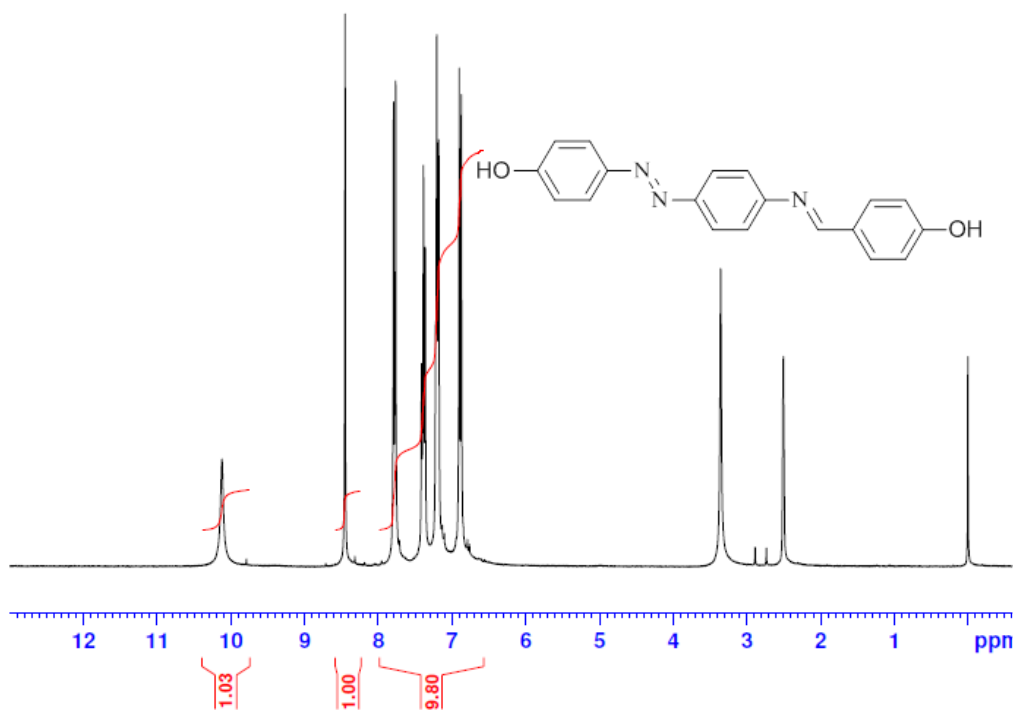
Bileşik **X**'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.70.), aromatik ve vinilik protonlarına ait pikler sırasıyla 7.59-7.92 ppm' de (multipler); 5.84- 6,35 ppm'de (dublet) ve 6.84 ppm'de (dublet-dublet) aralığında tespit edilmiştir. **X** numaralı bileşiğin aromatik ve vinil grubuna ait pikleri diğer bileşiklerin (**VIII**, **IX**, **XI**, **XII**) aromatik ve vinil protonları ile karşılaştırıldığında, süstitüe gruplara bağlı olarak yukarı ve aşağı alana kaymıştır. Bu sonuçlar hesaplanan değerler ile uyumludur (Şekil 4.67, Şekil 4.69, Şekil 4.71, Şekil 4.73, Şekil 4.75).



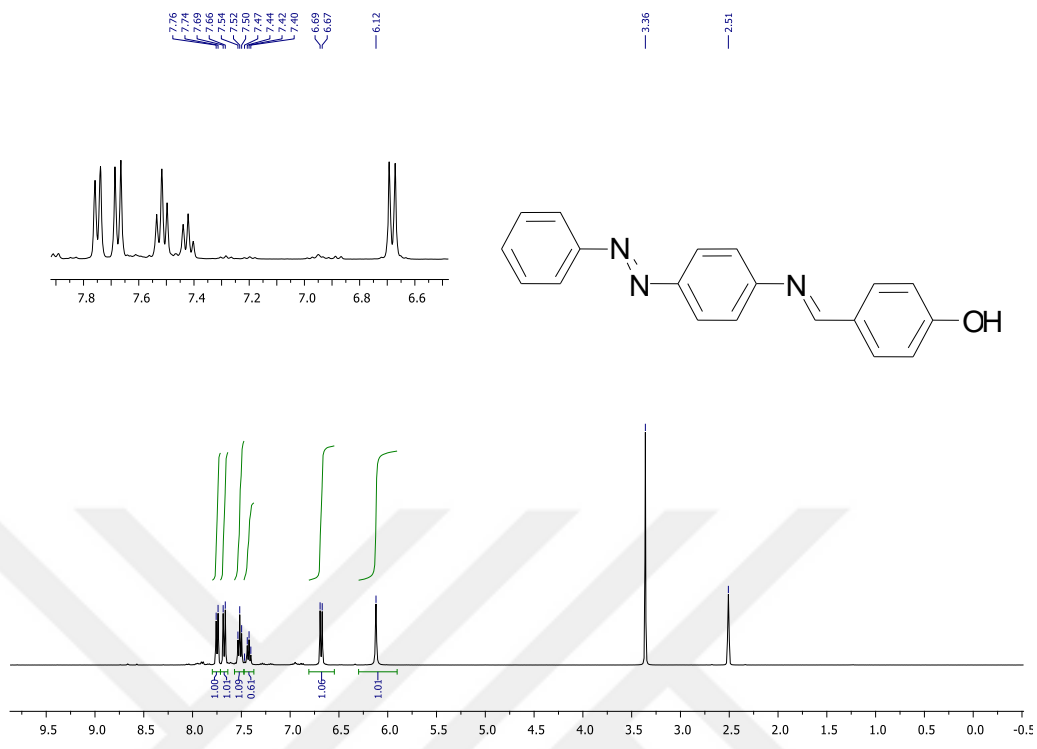
Şekil 4.59. I Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



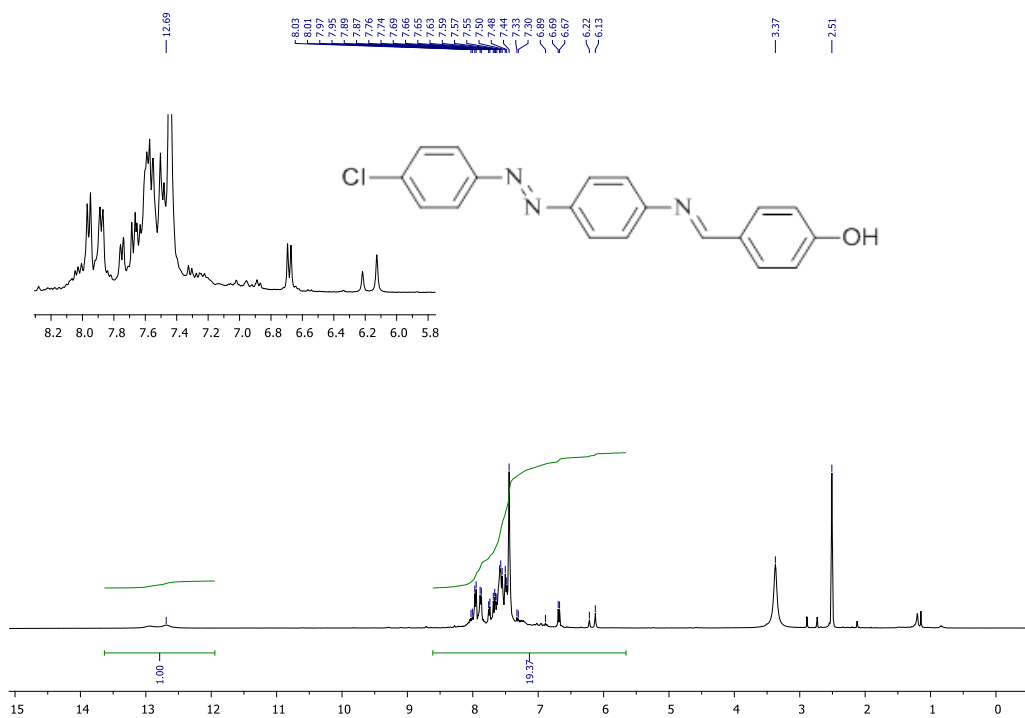
Şekil 4.60. II Numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



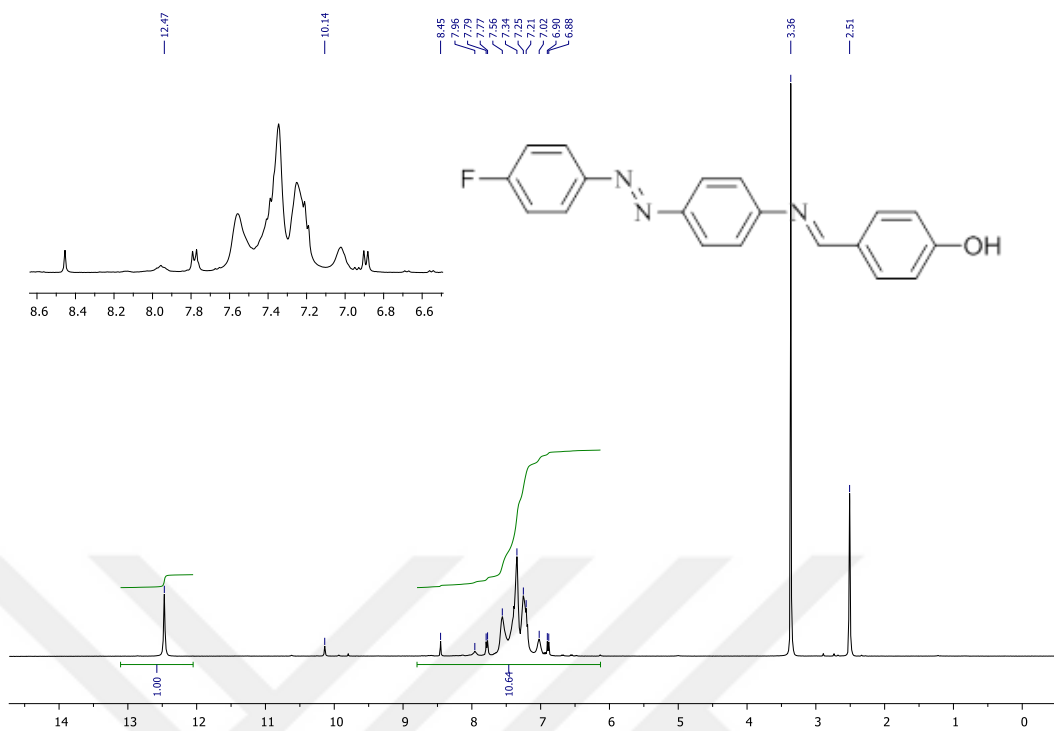
Şekil 4.61. III Numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



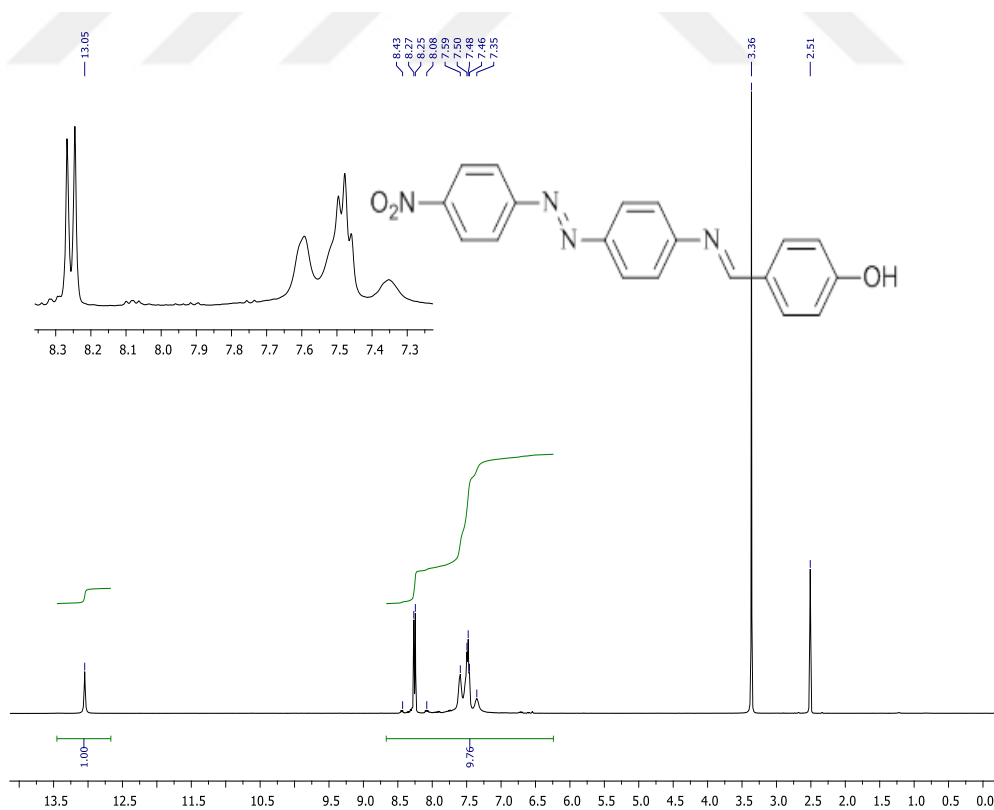
Şekil 4.62. IV Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



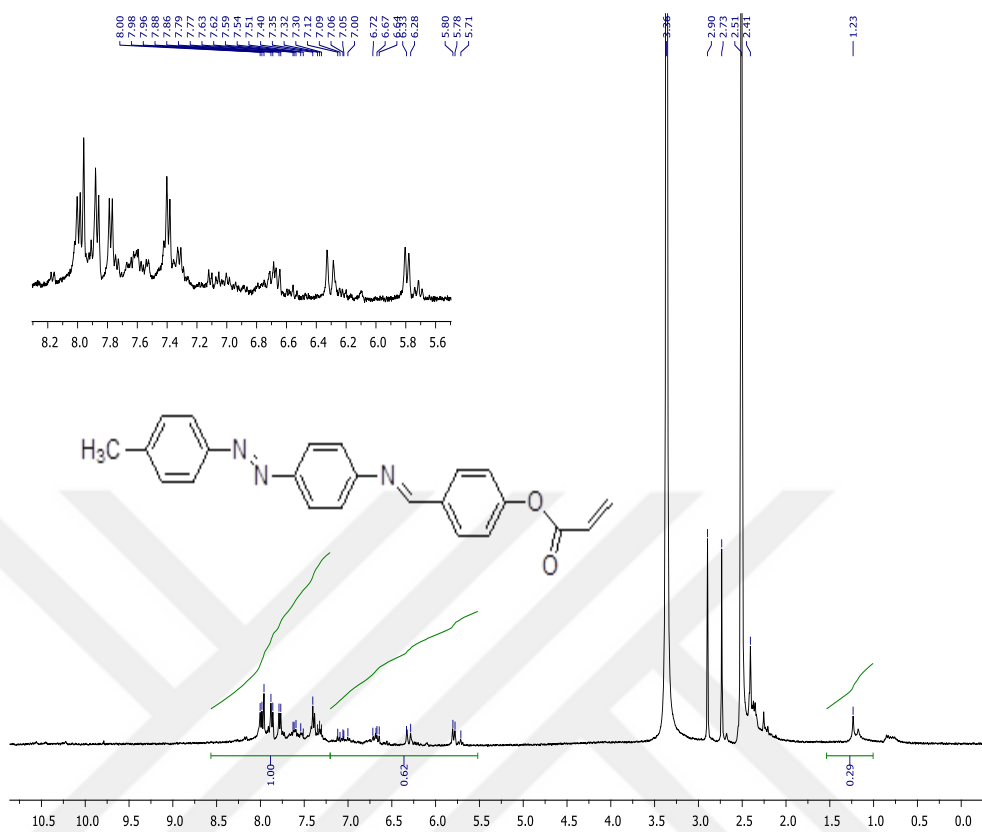
Şekil 4.63. V Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



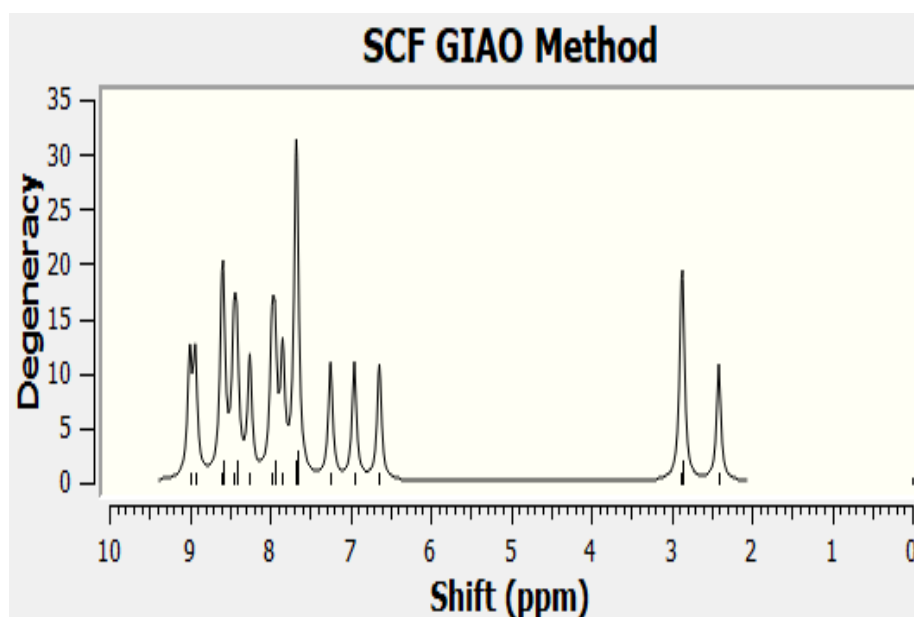
Şekil 4.64. VI Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



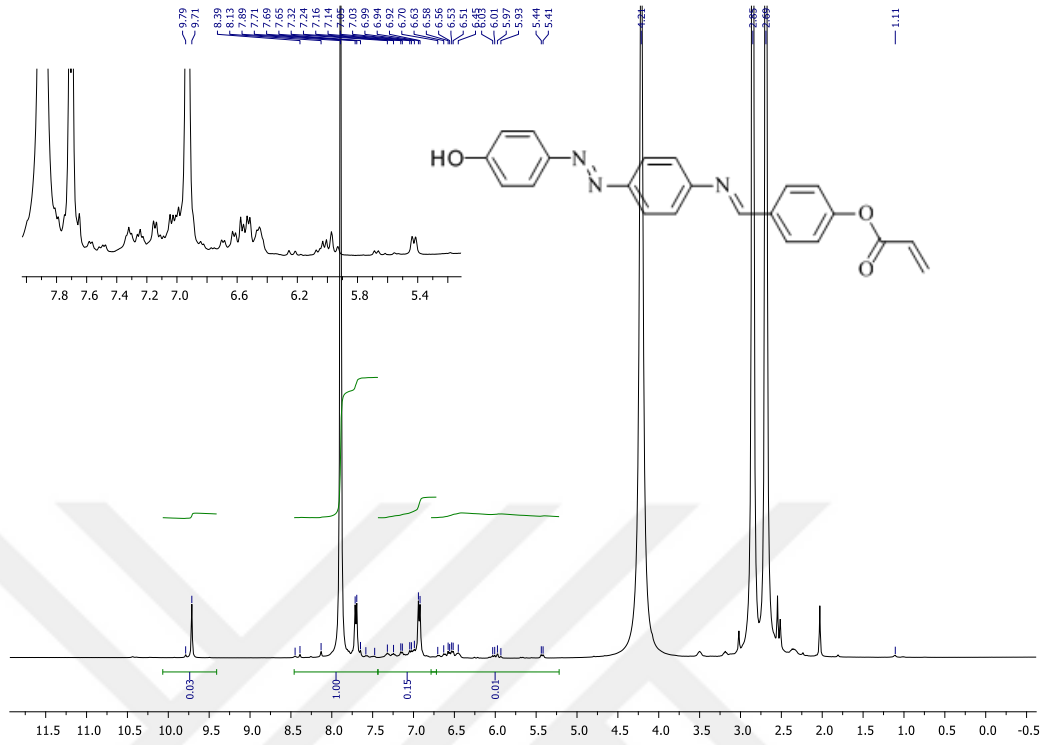
Şekil 4.65. VII Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



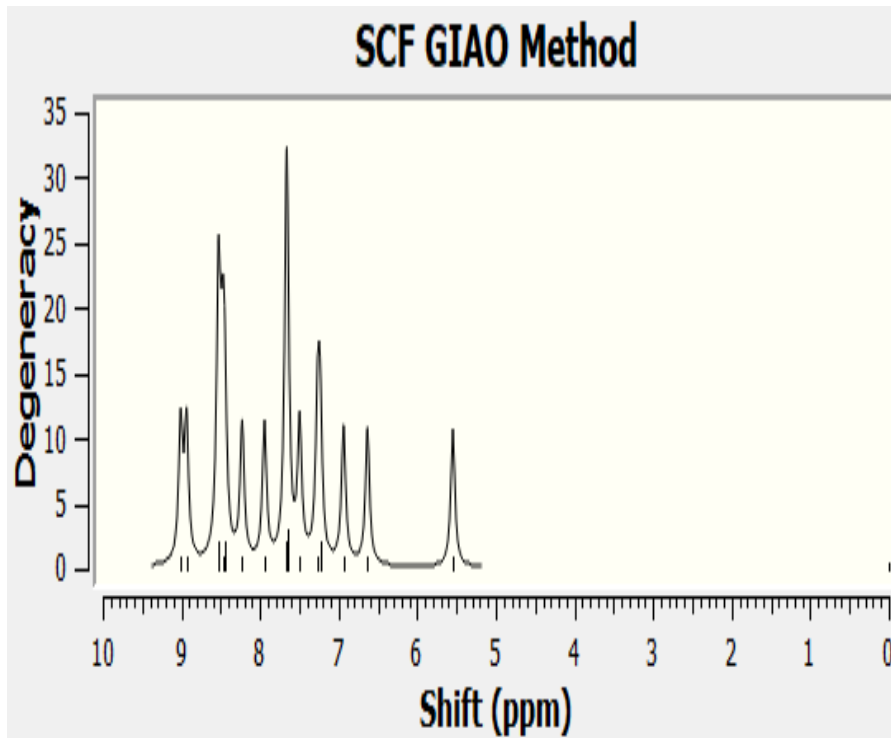
Şekil.4.66.VIII Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



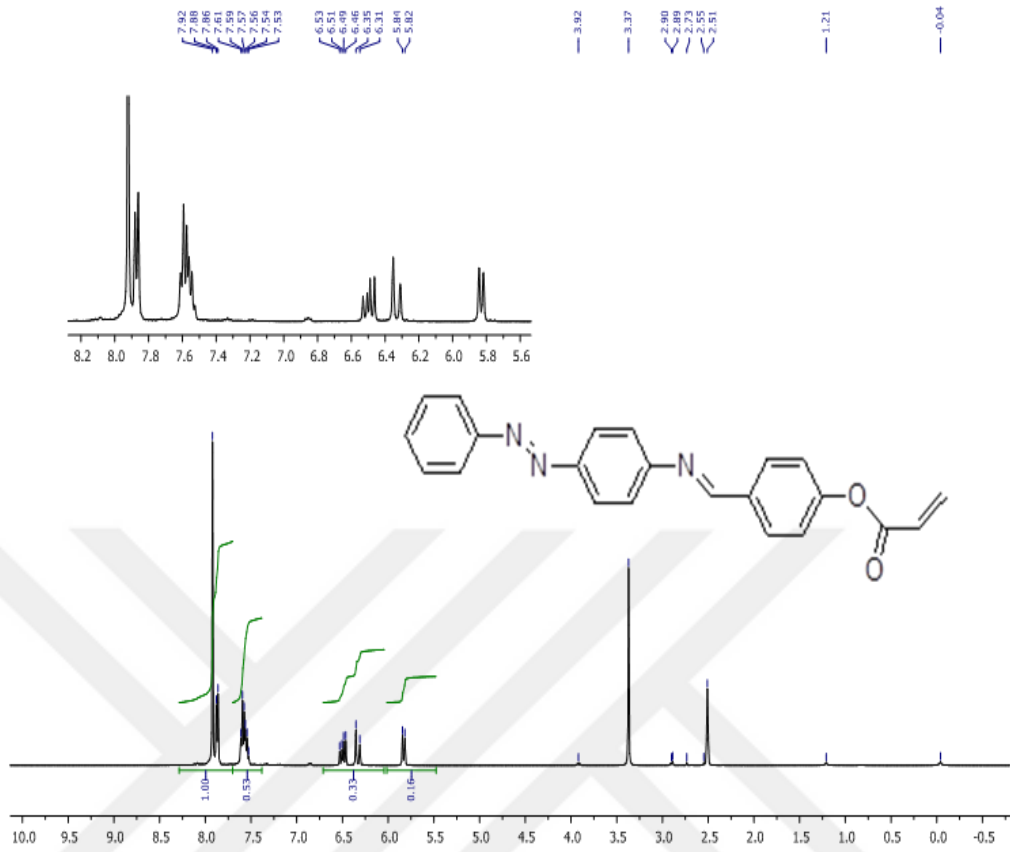
Şekil 4.67. VIII Numaralı bileşiğin teorik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



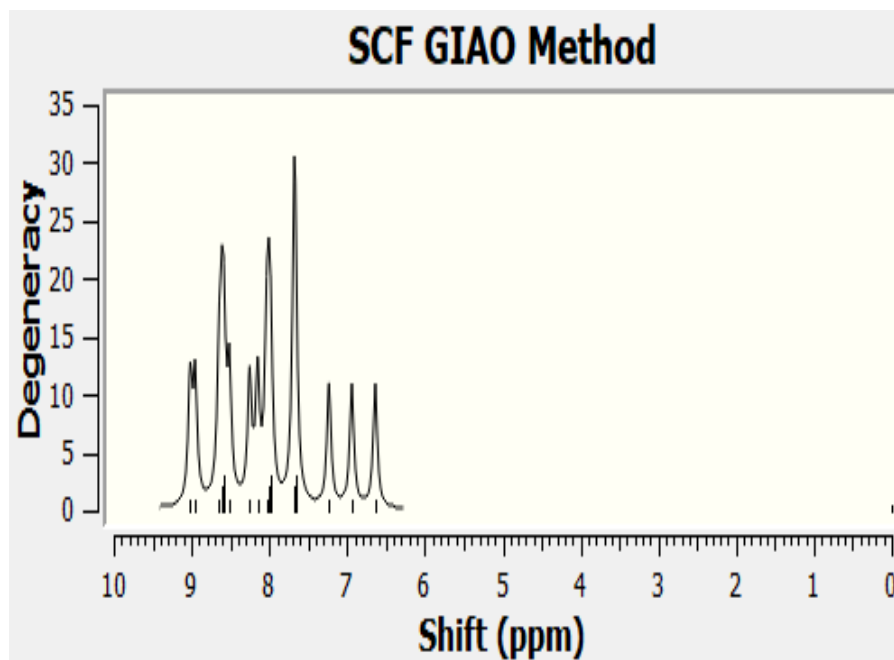
Şekil 4.68. IX Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



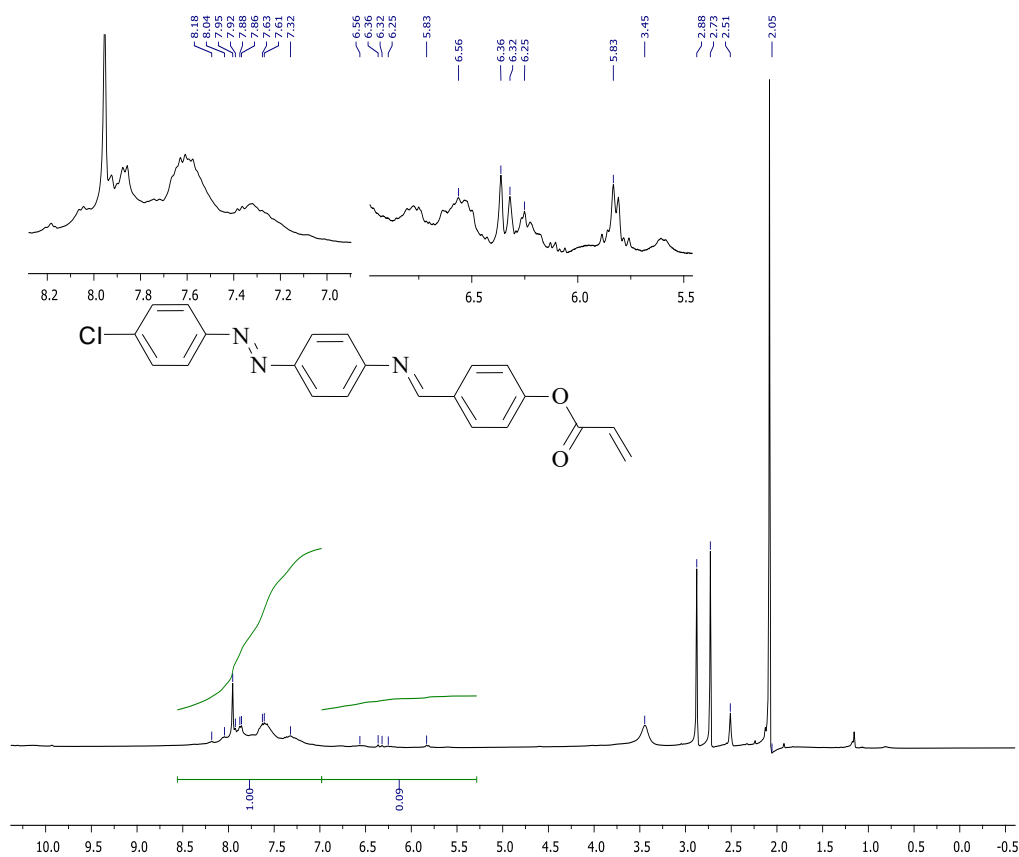
Şekil 4.69. IX Numaralı bileşiğin teorik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



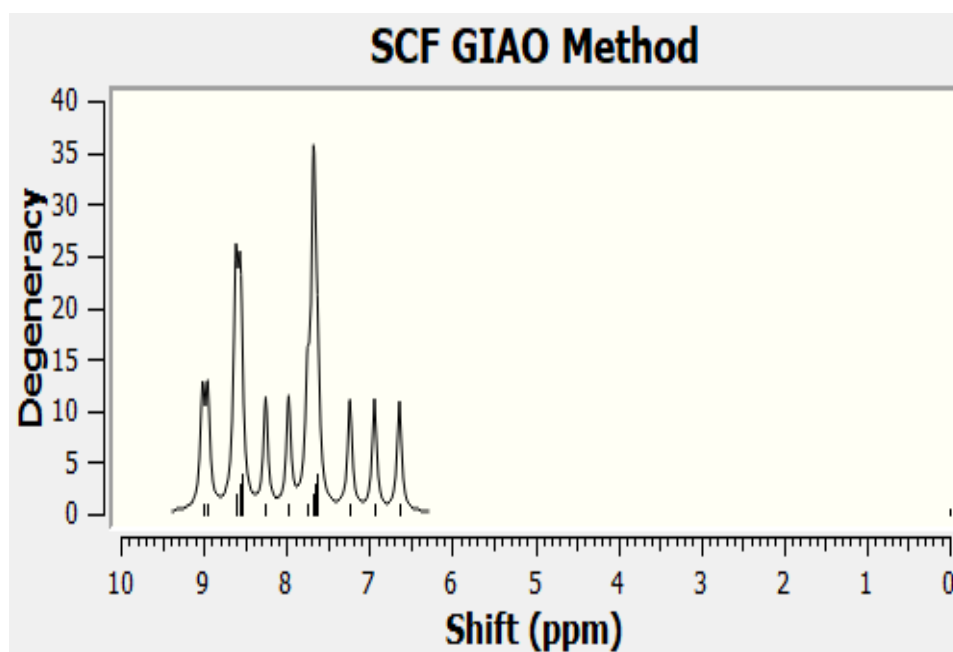
Şekil 4.70. X Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



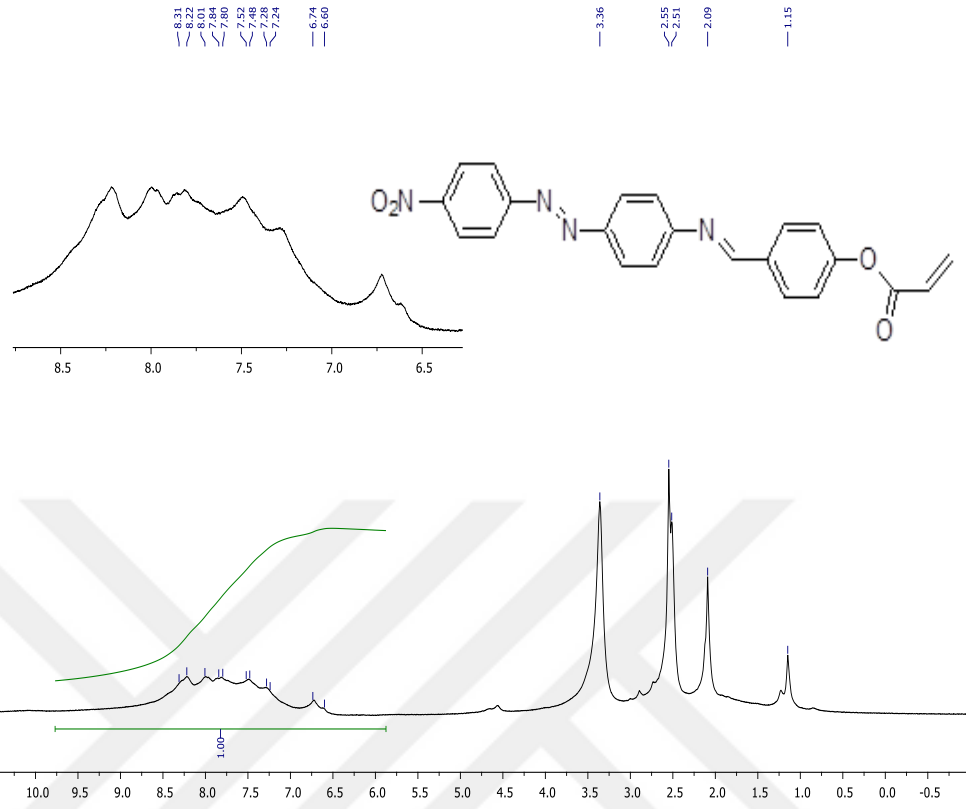
Şekil 4.71. X Numaralı bileşiğin teorik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



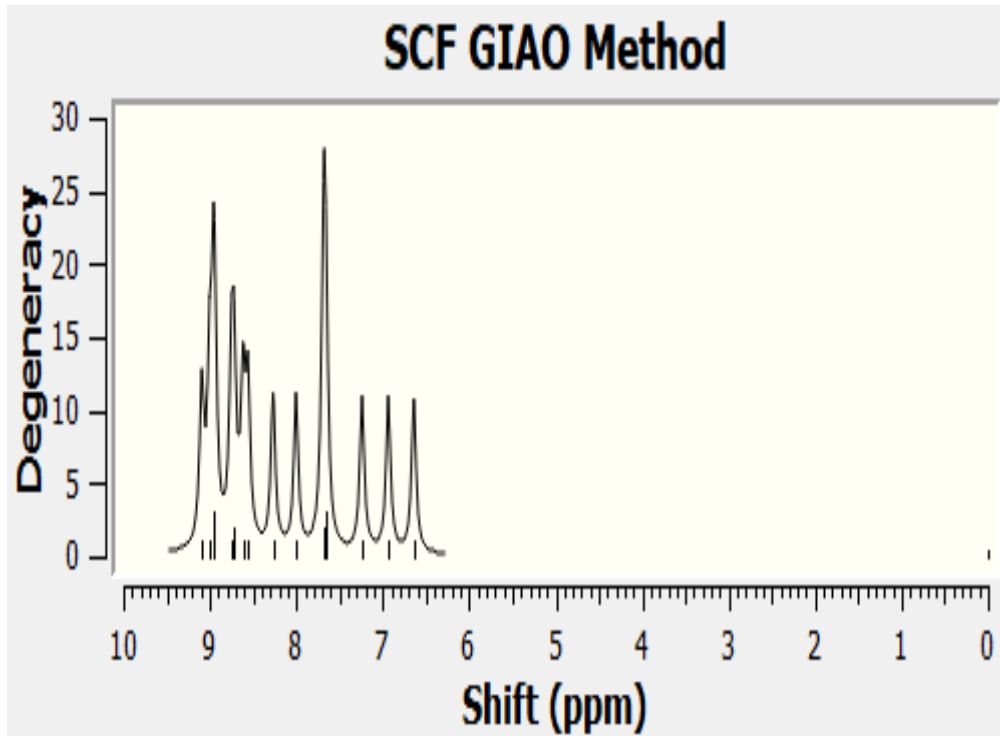
Şekil 4.72. XI Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.73. XI Numaralı bileşiğin teorik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

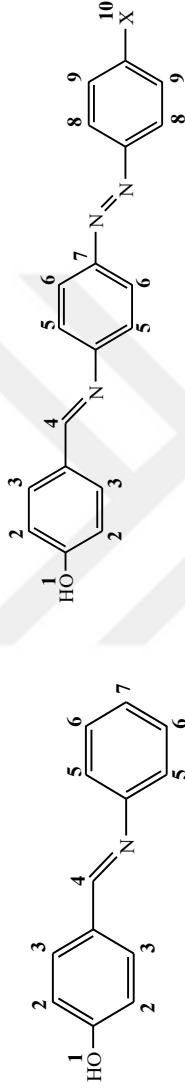


Şekil 4.74. XII Numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.75. XII Numaralı bileşiğin teorik ¹H-NMR spektrumu

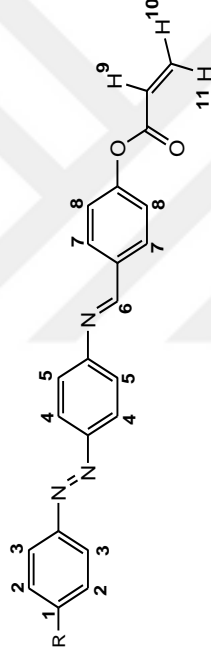
Çizelge 4.8. Elde edilen bileşik I-VII' nin ¹H-NMR verileri



Bileşik **X = CH₃ (II), -OH (III), -H (IV), -Cl (V), -F (VI), NO₂ (VII)**

	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10
I	10.12 (s)	6.89 (d)	7.76 (d)	8.45 (s)	7.18(d)	7.21(d)	7.38 (t)	-	-	-
II	12.01 (s)	6.67 (m)	7.81 (m)	7.97 (s)	7.37(m)	7.43(m)	-	7.68(m)	7.08(m)	1.91(s)
III	10.13 (s)	6.87 (m)	7.79 (m)	8.45 (s)	7.39(m)	7.20(m)	-	7.76(m)	6.90 (m)	10.13(s)
IV	6.10 (s)	6.69 (m)	7.69 (m)	7.76 (s)	7.41(m)	7.49(m)	-	7.49(m)	7.38(m)	7.44(m)
V	12.58 (s)	6.69 (m)	7.75 (m)	8.73 (s)	7.44(m)	7.28(m)	-	7.66(m)	7.04(m)	-
VI	12.45(s)	6.87 (m)	7.79(m)	8.45 (s)	7.41(m)	7.24(m)	-	7.54(m)	7.03(m)	-
VII	13.03(s)	7.34 (m)	7.60(m)	8.29 (s)	7.50(m)	7.47(m)	-	7.58(m)	7.53(m)	-

Çizelge 4.9. Elde edilen bileşik VIII-XII' nin ¹H-NMR verileri



R = CH₃ (VIII), -OH (IX), -H (X), -Cl (XI), NO₂ (XII)

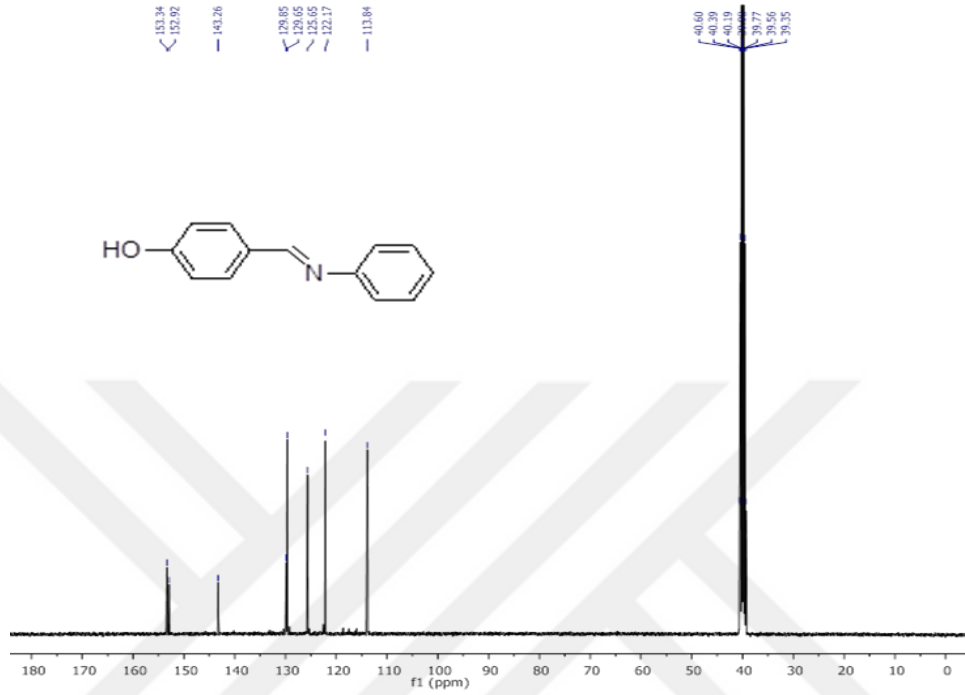
Bileşik	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11
VIII	1.23	7.05	7.88	7.98	7.40	7.95	7.78	6.68	5.80	5.72	6.33
IX	9.71	6.94	7.89	7.89	7.69	8.13	7.69	6.94	5.97	5.44	6.51
X	7.59	7.59	7.92	7.92	7.59	7.92	7.86	7.59	6.35	5.84	6.48
XI	-	7.32	7.87	7.87	7.60	7.95	7.60	7.32	6.32	5.83	6.55
XII	-	8.22	7.84	7.84	7.48	8.31	7.52	7.28	6.71	6.60	6.71
VII	2.71	7.94	8.45	8.58	7.67	8.99	8.25	7.66	6.95	6.64	7.24
IX	5.55	7.27	8.45	8.53	7.94	9.01	8.22	7.66	6.94	6.63	7.24
X	8.04	8.01	8.51	8.64	7.98	9.02	8.25	7.66	6.94	6.64	7.23
XI	-	7.62	8.55	8.61	7.97	9.01	8.25	7.66	6.94	6.64	7.23
XII	-	8.95	8.56	8.75	8.00	9.00	8.26	7.68	6.94	6.64	7.24

4.2.4. ¹³C-NMR çalışmaları

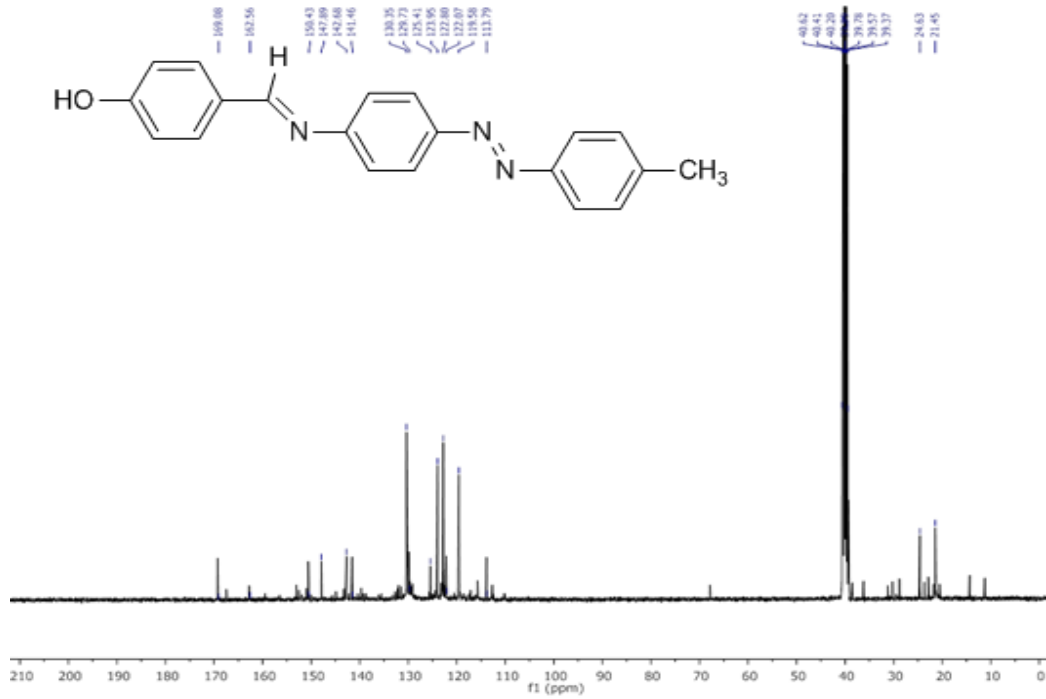
Bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları, d₆-DMSO ve iç standart olarak TMS kullanılarak elde edilmiştir, elde edilen veriler Çizelge 4.10.' da verilmiştir. **I-VII** numaralı bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları (Şekil 4.76-Şekil 4.82), Çizelge 4.10.' da görüldüğü üzere C5 numaralı imin karbon atomu hariç, aromatik karbon atomlarının 113.8-169.1 ppm' de tespit edilmiştir. C5 numaralı imin grubuna ait karbon atomları 152.9-152.6 ppm' de tespit edilmiştir. Azot ve oksijen atomlarına bağlı C1, C5, C6, C9 ve C10 numaralı karbon atomlarının, yapıdaki diğer karbon atomları ile karşılaştırıldığında aşağı alana kaydığı görülmektedir. Bu durum azot ve oksijen atomlarının elektronegatif etkisinden kaynaklanmaktadır. **IV** numaralı bileşiğin Şekil 4.79' da verilen ¹³C-NMR spektrumunda, aromatik ve imin karbon atomları, 163.77–121.33 ppm' lik bölgede tespit edilmiştir, ki bu sonuçlar kaynaklarla da uyumludur (Kurtoğlu ve ark., 2015; Purtaş ve ark., 2017; Kushwah, 2015). OH grubunun bağlı olduğu C1 atomu, diğer karbon atomlarına göre aşağı alanda rezonans olmuştur, diğer yandan azot atomunun (-CH=N) bağlı olduğu, C5 ve C6 atomlarının beklenildiği gibi aşağı doğru kaydığı tespit edilmiştir. Sübsitütie benzen halkasında, C13 karbon atomu, OH, -Cl, -F veya -NO₂' nin varlığından kaynaklanan elektron yoğunluğunun azalması nedeniyle aşağı alanda rezonans olmuştur. Bunun aksine, elektron verici -CH₃ grubunun bağlı olduğu karbon atomları elektron yoğunluğundaki artıştan dolayı, karbon atomlarının yukarı alanda rezonans olmasına neden olmuştur.

VIII-XII numaralı bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları (Şekil 4.83-Şekil 4.87), Çizelge 4.11.' de verilen bileşikler numaralandırıldığında on yedi karbon atomuna sahip olduğu görülmektedir, C1, C10 ve C15 numaralı karbon atomları hariç aromatik ve vinil karbon atomlarının 112.3-163.1 ppm'de ve aynı bölge içerisinde geldiği tespit edilmiştir. Akriolil grubunda yer alan karbonil karbon atomları, literatür ile uyumlu olarak 163.9 -170.4 ppm arasında gözlemlenmiştir (Mondal ve ark., 2017; İspir, 2009). Bileşik **X**'un (Şekil 4.85.) aromatik ve viniyl karbon atomlarının ¹³C-NMR spektrumları, literatürle uyumlu olarak 119.7-163.9 ppm olarak belirlenmiştir (Mondal ve ark., 2017; İspir, 2009). Elektronegatif azot ve

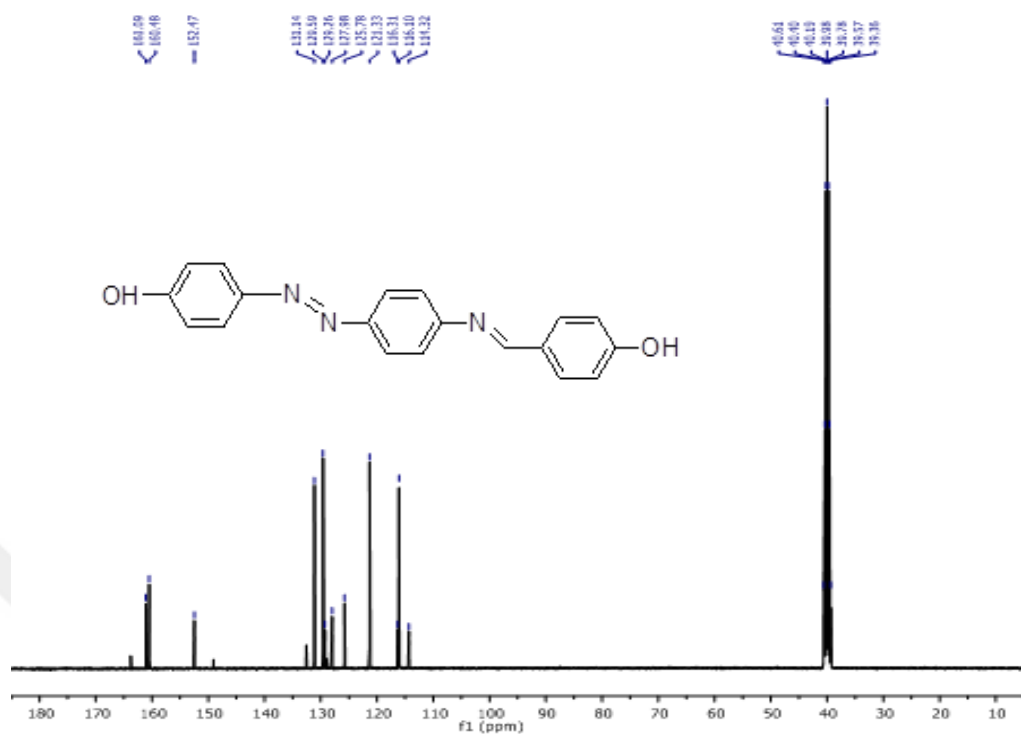
oksijen atomlarına bağlı C5, C6, C9 ve C14 karbon atomlarının, diğer aromatik karbon atomlarına kıyasla, aşağı alana kaymıştır.



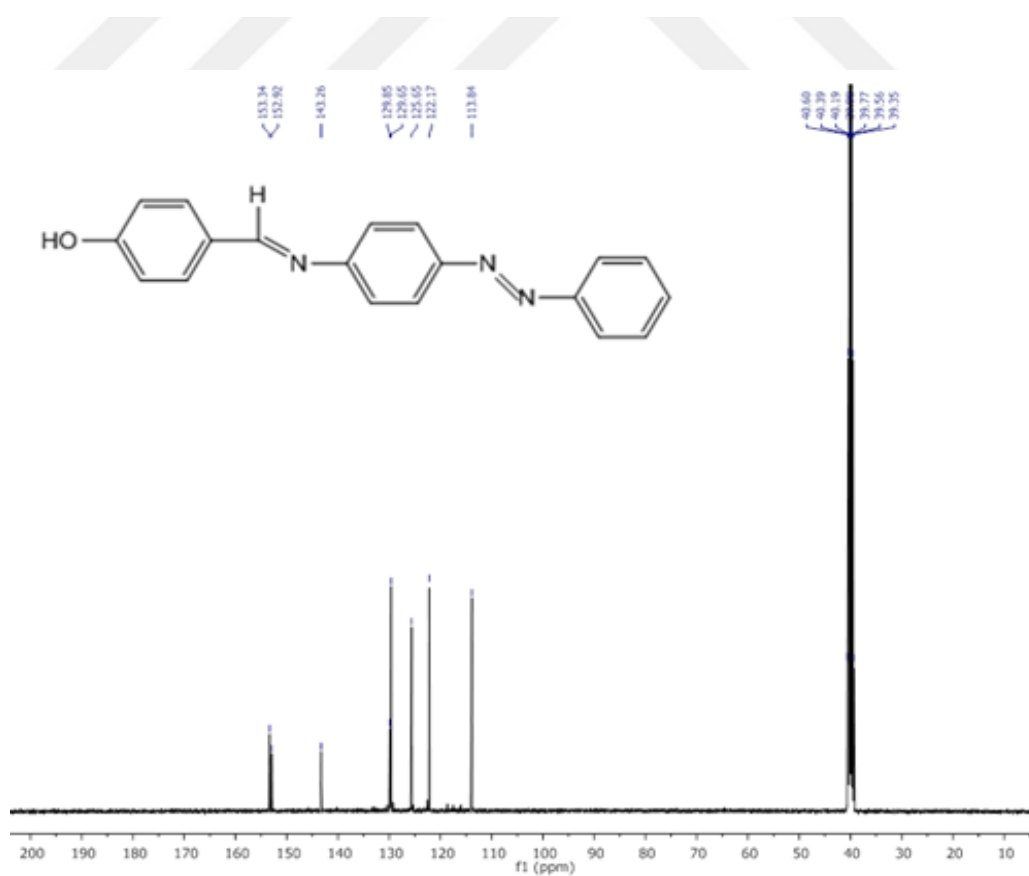
Şekil 4.76. I Numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum



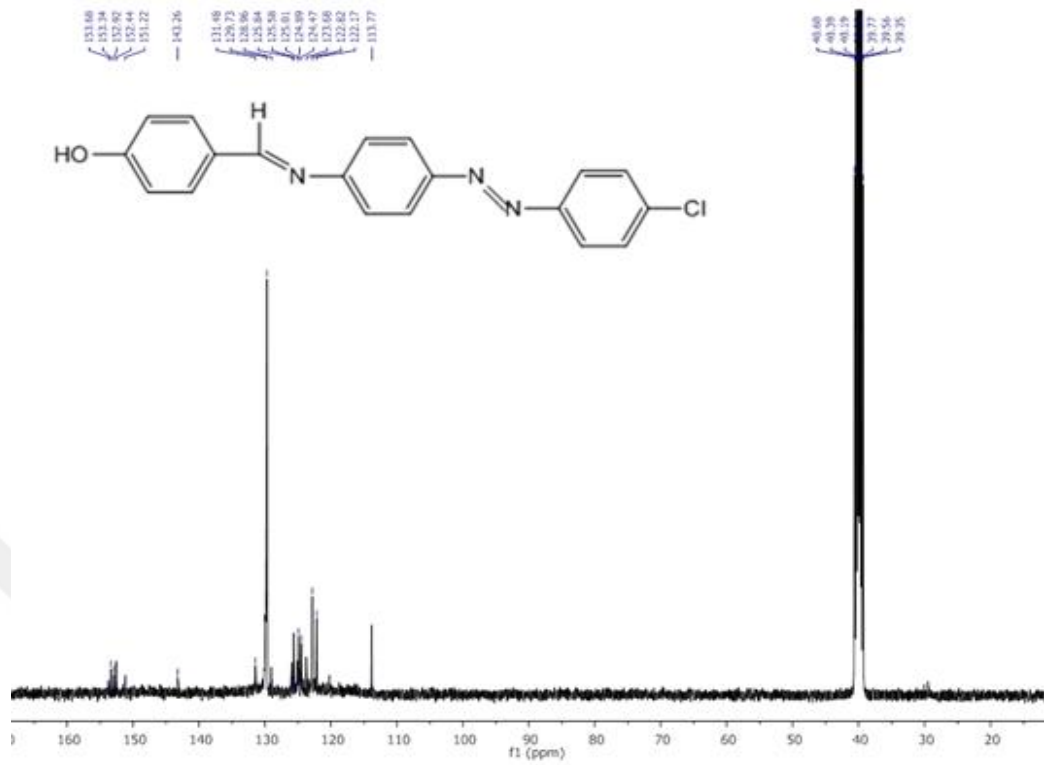
Şekil 4.77. II Numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum



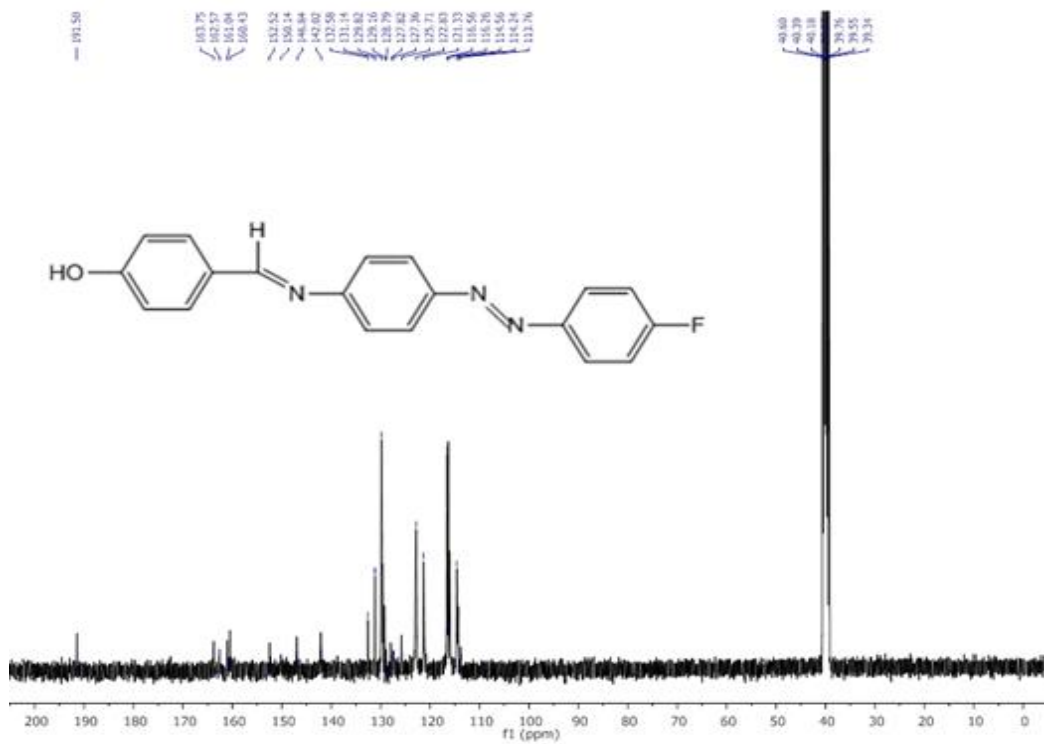
Şekil 4.78. III Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrum



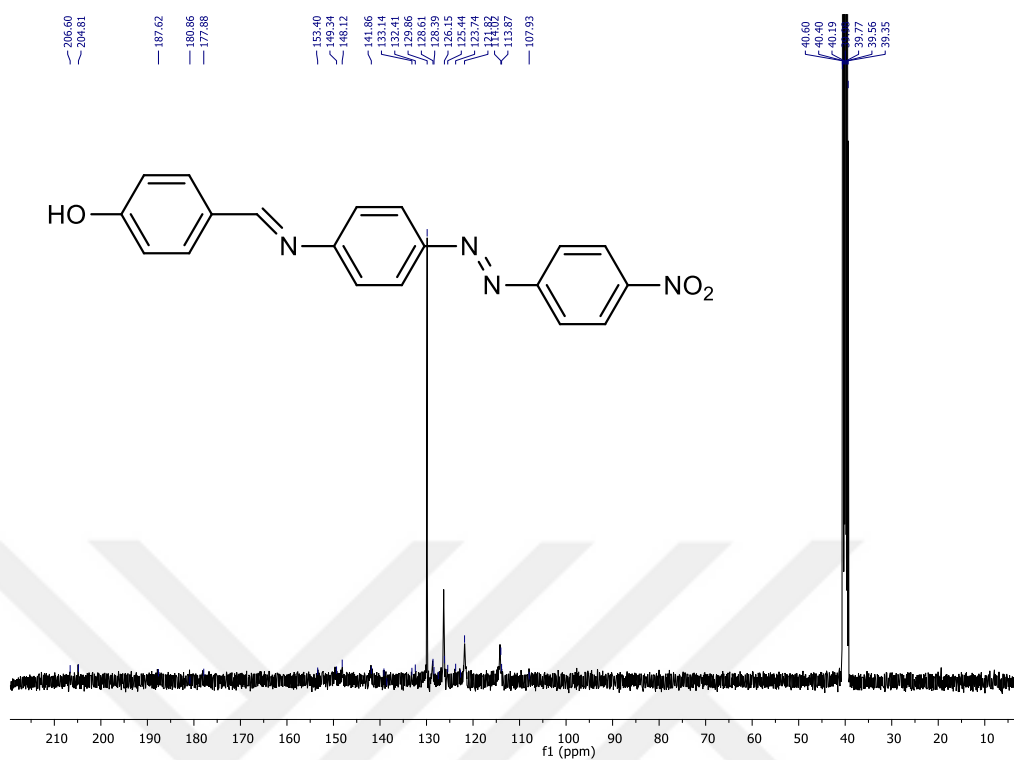
Şekil 4.79. IV Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



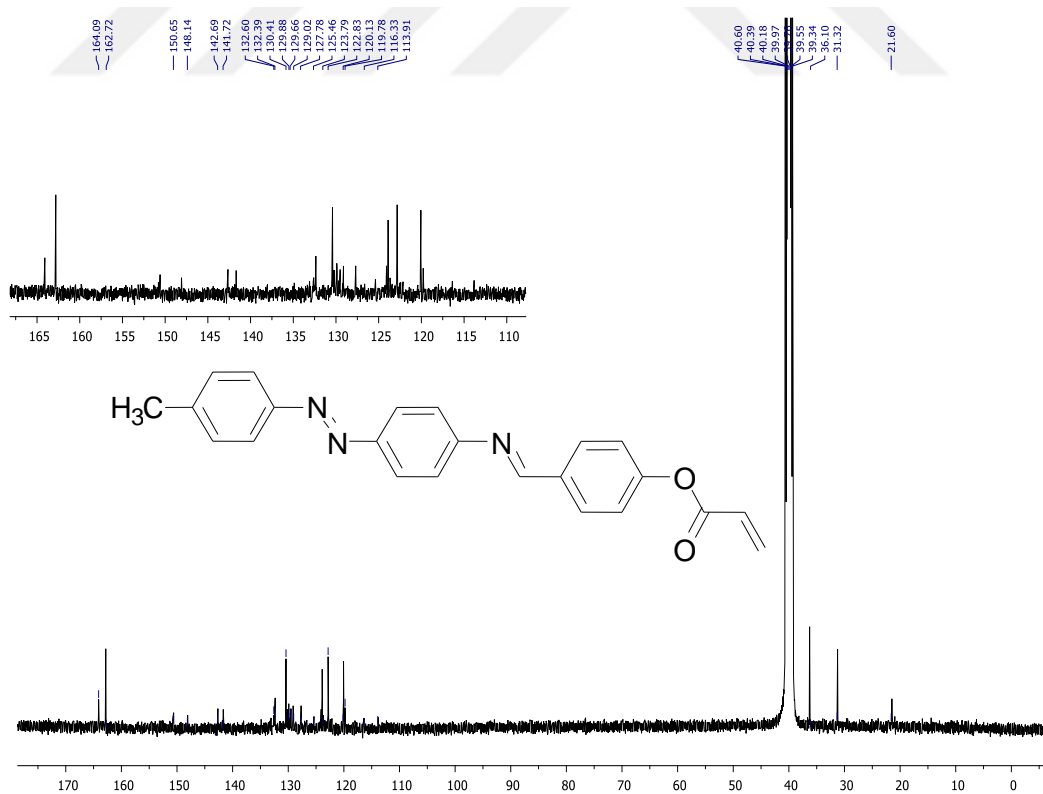
Şekil 4.80. V Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



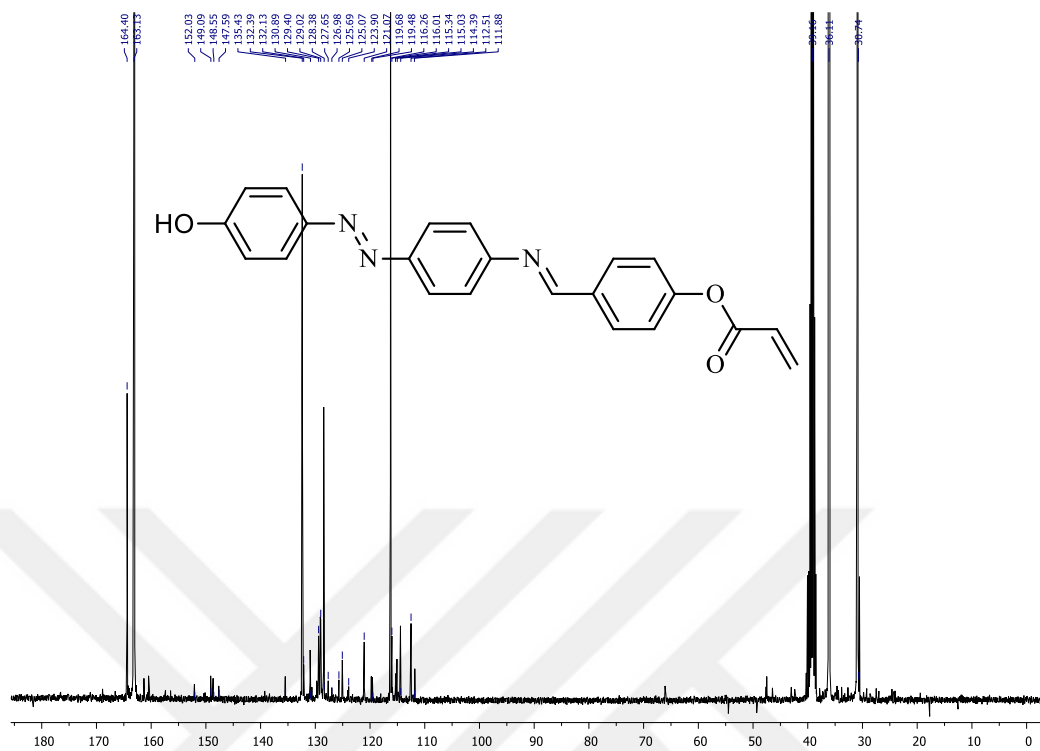
Şekil 4.81. VI Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



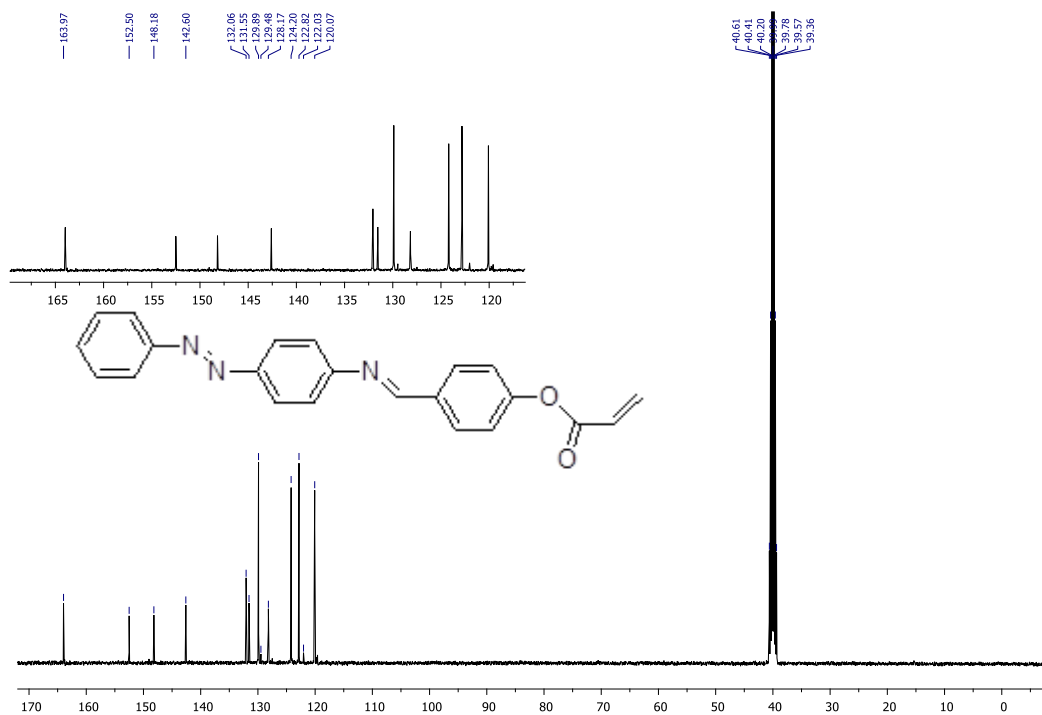
Şekil 4.82. VII Numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



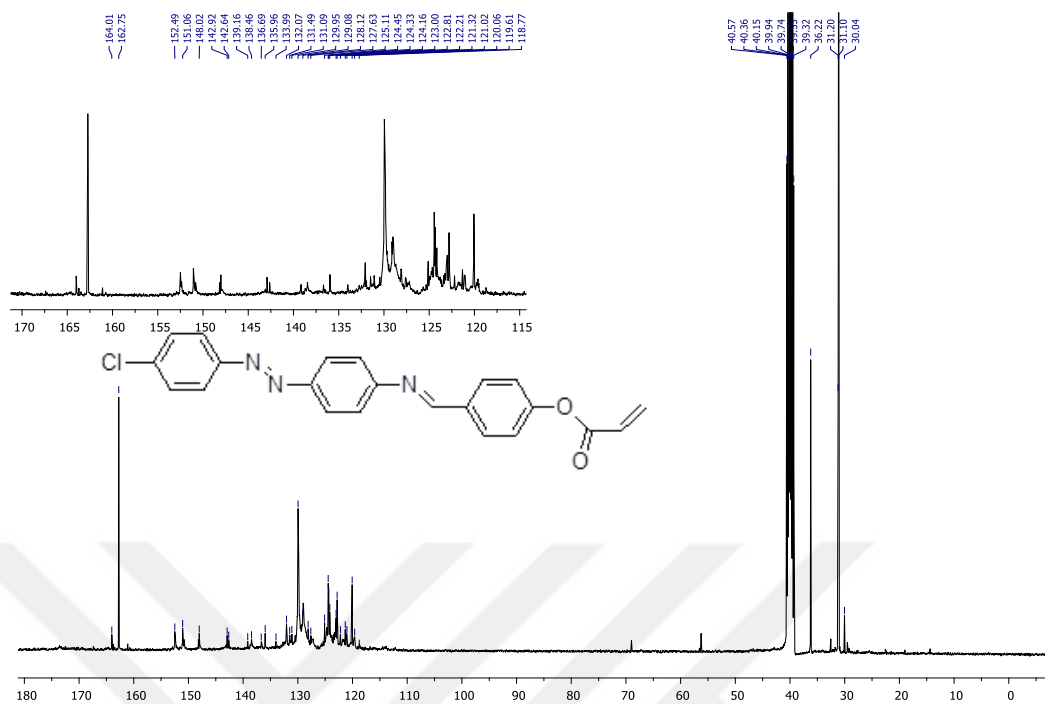
Şekil 4.83. VIII Numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



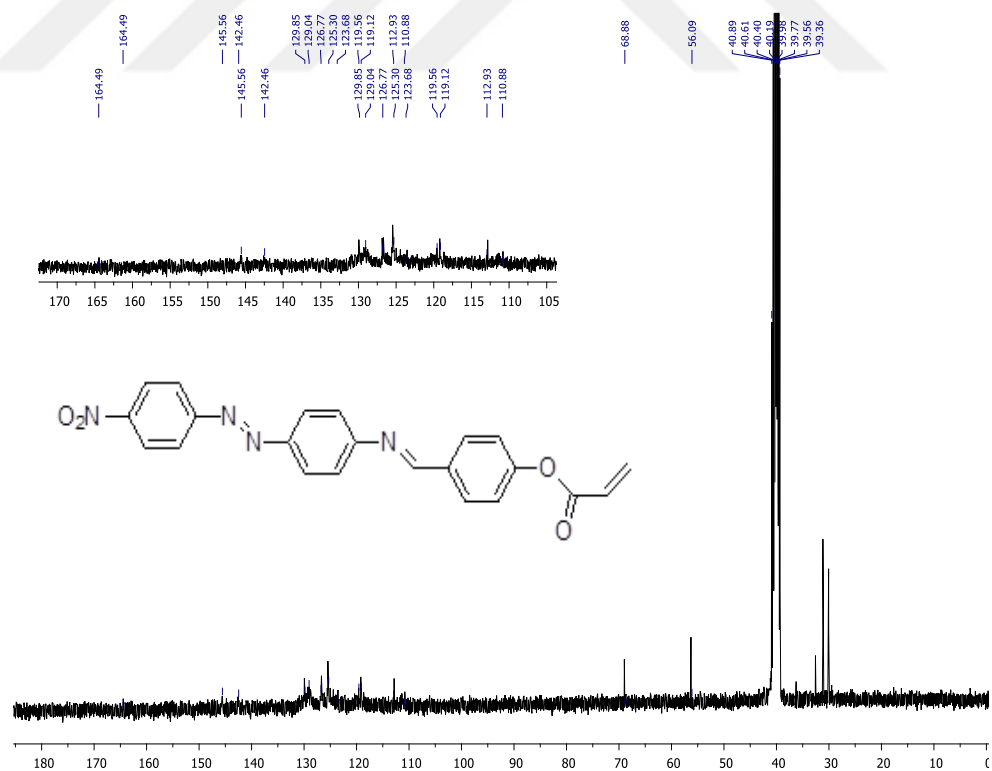
Şekil 4.84. IX Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.85. X Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu

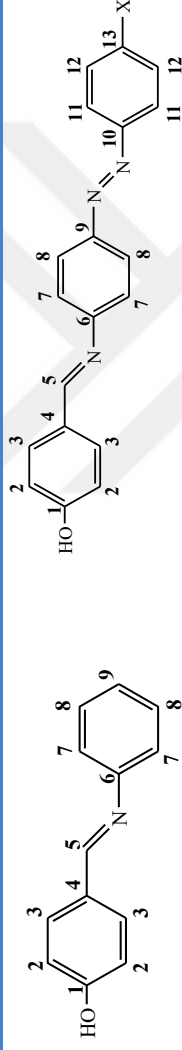


Şekil 4.86. XI Numaralı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.87. XII Numaralı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge 4.10. I-VII bileşimlerinin ¹³C-NMR spektral sonuçları

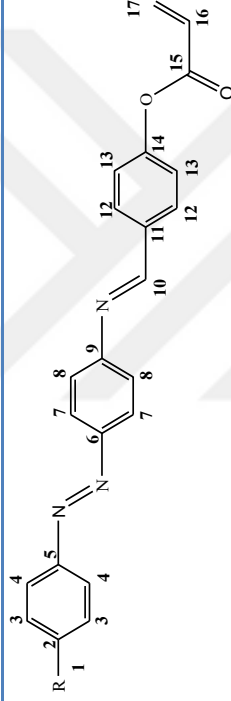


X= CH₃ (II), -OH (III), -H (IV), -Cl (V), -F (VI), NO₂ (VII)

Bileşikler	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
I	152.92	113.84	129.85	125.65	152.34	143.26	122.17	129.65	129.85	-	-	-	-
II	169.08	119.58	130.35	125.41	162.56	156.45	123.95	142.68	152.52	141.57	122.80	129.83	147.89
III	164.12	116.37	131.05	124.81	160.41	156.30	121.34	143.89	152.29	145.59	124.78	129.44	164.12
IV	153.34	113.84	129.85	125.65	152.92	153.34	122.16	143.26	152.29	145.59	122.52	129.65	130.36
V	153.73	113.77	128.96	125.57	153.34	152.92	122.17	131.52	152.57	143.22	122.82	129.73	151.12
VI	163.75	116.56	131.14	125.71	161.04	150.14	122.83	142.30	152.46	146.84	121.33	114.56	160.43
VII	163.77	114.25	130.16	126.19	158.41	152.04	121.73	141.67	153.35	142.00	126.39	123.95	149.63

II numaralı bileşik için -CH₃ (-X): 21.45 ppm

Çizelge 4.11. VIII-XII numaralı bileşiklerin ¹³C-NMR spektral sonuçlar



R= CH₃ (VIII), -OH (IX), -H (X), -Cl (XI), NO₂ (XII)

R	Substitüe fenil	Azo fenil	İmin fenil	Akriloit gurubu	
VIII	C1 21.3	C2, C3, C4, C5 141.7 (C2), 130.4 (C3), 123.9 (C4), 148.0 (C5)	C6, C7, C8, C9 150.5 (C6), 124.1 (C7), 122.8 (C8), 150.8 (C9)	C10, C11, C12, C13, C14 162.8 (C10), 129.8 (C11), 129.06 (C12), 120.1 (C13), 162.8 (C14)	C15, C16, C17 164.1 (C15), 129.4 (C16), 132.3 (C17)
IX	-	163.1 (C2), 112.3 (C3), 128.3 (C4), 148.5 (C5)	149.0 (C6), 128.3 (C7), 116.3 (C8), 152.0 (C9)	164.4 (C10), 130.0 (C11), 132.3 (C12), 128.5 (C13), 160.4 (C14)	164.4 (C15), 129.1 (C16), 132.1 (C17)
X	-	131.6 (C2), 129.9 (C3), 122.8 (C4), 152.5 (C5)	142.6 (C6), 124.2 (C7), 119.7 (C8), 149.0 (C9)	163.9 (C10), 128.1 (C11), 132.1 (C12), 119.7 (C13), 163.9 (C14)	163.9 (C15), 127.5 (C16), 131.5 (C17)
XI	-	138.4 (C2), 129.3 (C3), 124.5 (C4), 150.8 (C5)	142.8 (C6), 124.3 (C7), 119.6 (C8), 148.1 (C9)	162.7 (C10), 132.0 (C11), 129.9 (C12), 122.8 (C13), 152.4 (C14)	164.0 (C15), 128.1 (C16), 135.9 (C17)
XII	-	154.8 (C2), 122.1 (C3), 125.5 (C4), 156.4 (C5)	143.5 (C6), 126.8 (C7), 119.1 (C8), 149.1 (C9)	162.8 (C10), 129.26 (C11), 129.9 (C12), 112.8 (C13), 156.9 (C14)	170.4 (C15), 129.3 (C16), 136.2 (C17)

4.3. Teorik kısım

Teorik hesaplamalar, **II-VII** bileşikleri arasında moleküler enerjisi en yüksek olan bileşiğin, üzerinde herhangi bir sübsitüe grubu bulundurmeyen **IV** nolu bileşik (-972.776 au) olduğunu göstermiştir. Ayrıca sübsitüe grupların elektronegatifliği ile bileşiklerin moleküler enerjileri arasında doğrusal bir ilişki olmadığı tespit edilmiştir. -Cl sübsitüe grubu taşıyan bileşik **V**, en düşük moleküler enerjiye sahiptir (-1432.400 au). NO_2 grubu bağlı **VII** numaralı bileşik, en düşük HOMO-LUMO enerji aralığına (ΔE) sahip olmakla birlikte en yüksek elektronegatifliğe (4.798 eV) ve dipol momentine (9.914 Debye) sahiptir. Hesaplamalar sonucunda, bileşik **VII** en düşük kimyasal sertliğe sahip olup (1.517 eV), en yüksek reaktiviteyi yansıtmıştır. Unsubstitüe yapıya sahip bileşik **IV**, en yüksek kimyasal sertliğe sahiptir. **IV** ve **II** numaralı bileşiklerin dipol momentleri karşılaştırıldığında, **II** numaralı bileşiğin dipol momentinin metil grubundan dolayı $3,6$ D'den $1,5$ D'ye düştüğü belirlenmiştir.

Çizelge 4.12' den görülebileceği gibi, elde edilen verilerin **II-VI** numaralı bileşiklerde yer alan sübsitüe grupların elektronegatif etkilerinin belirgin bir ilişkisi olmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, en yüksek elektronegativite NO_2 grubu taşıyan bileşik **VII'** de görülmektedir. Aynı zamanda, bileşiklerin elektronegatifliklerinin büyüklükleri üzerinde, sübsitüentlerin elektronegatifliklerinin belirleyici olmadığı anlaşılmaktadır. Bileşiklerin hesaplanan bazı elektronik verileri Çizelge 4.12.' de verilmiştir. Bunun yanında, moleküllerin hesaplanan HOMO-LUMO ve ESP haritaları ise Şekil 4.89' da verilmiştir.

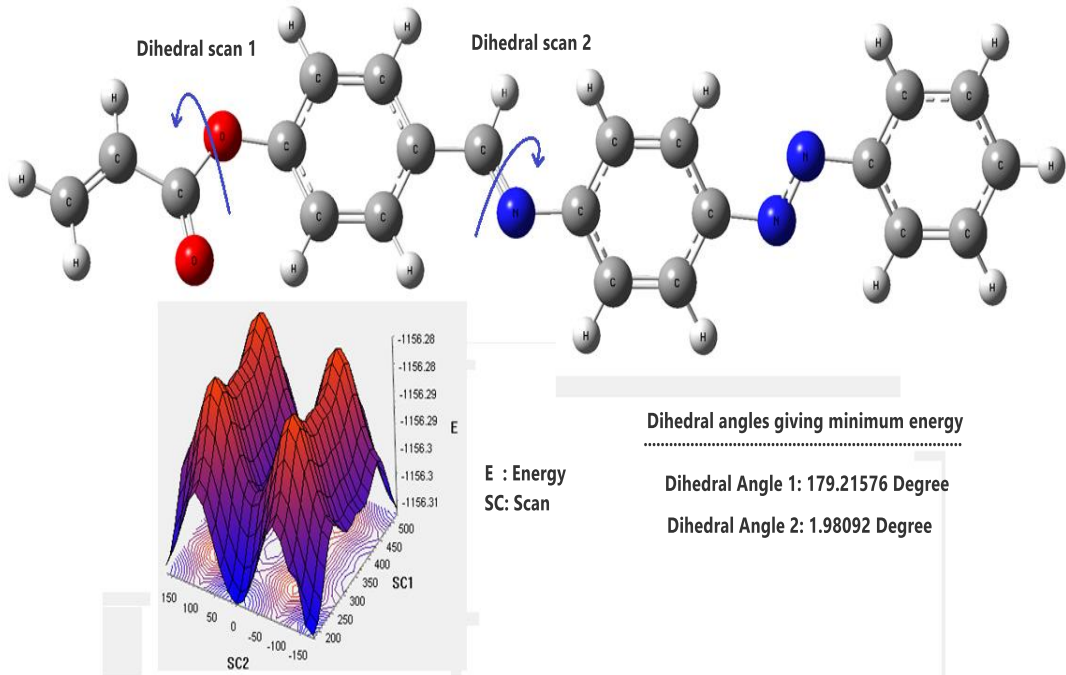
Teorik süreçler Kuhn-Sham yoğunluk fonksiyonel teorisi (KS-DFT) (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon işlemlerinde geometrik kısıtlamalar dikkate alınmamıştır. Bileşiklerin en düşük enerjili moleküler yapıları (Şekil 4.89), $6-311++g(2d,2p)$ ve cc-pvtz temel seti ile Becke3-Lee-Yang-Parr hibrit fonksiyonel (B3LYP) yöntemi kullanılarak yapılan optimizasyonlar neticesinde elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin moleküler konformasyonlarını ve taban durumu enerjilerini UV-Vis ve IR spektrumlarını elde etmek için de belirtilen yöntemler kullanılmıştır. Düşey uyarım enerjilerini hesaplamak için zamana bağlı

DFT (TDDFT) kullanılmıştır. Bileşiklerin geometrik optimizasyonları için EtOH, CH₂Cl₂ ve DMF gibi farklı çözücü ortamlarında, Öz-Tutarlı Reaksiyon Alanı (SCRf) yöntemi ve İletken-Polarize Sürekli Model (CPCM), kullanılmıştır. IR hesaplamaları ise gaz fazında gerçekleştirilmiştir.

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, belirtilen yöntemler ve temel setler kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları da elde edilmiştir.

Bileşiklerin kimyasal sertlik (η) ve elektronegativitelerini (χ) hesaplamak için sınır orbitali enerji özdeğerleri (FMO) kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar GAUSSIAN 09 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Gaussian, 2010).

Bileşiklerin minimum enerjili konformasyonlarını tahmin etmek için, X numaralı unsubstitüe bileşik üzerinde 18°'lik dihedral taramalarla toplam 400 adımlık bir hesaplama gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.88.). Bu süreçte M06/3-21g yöntemi kullanılmıştır.

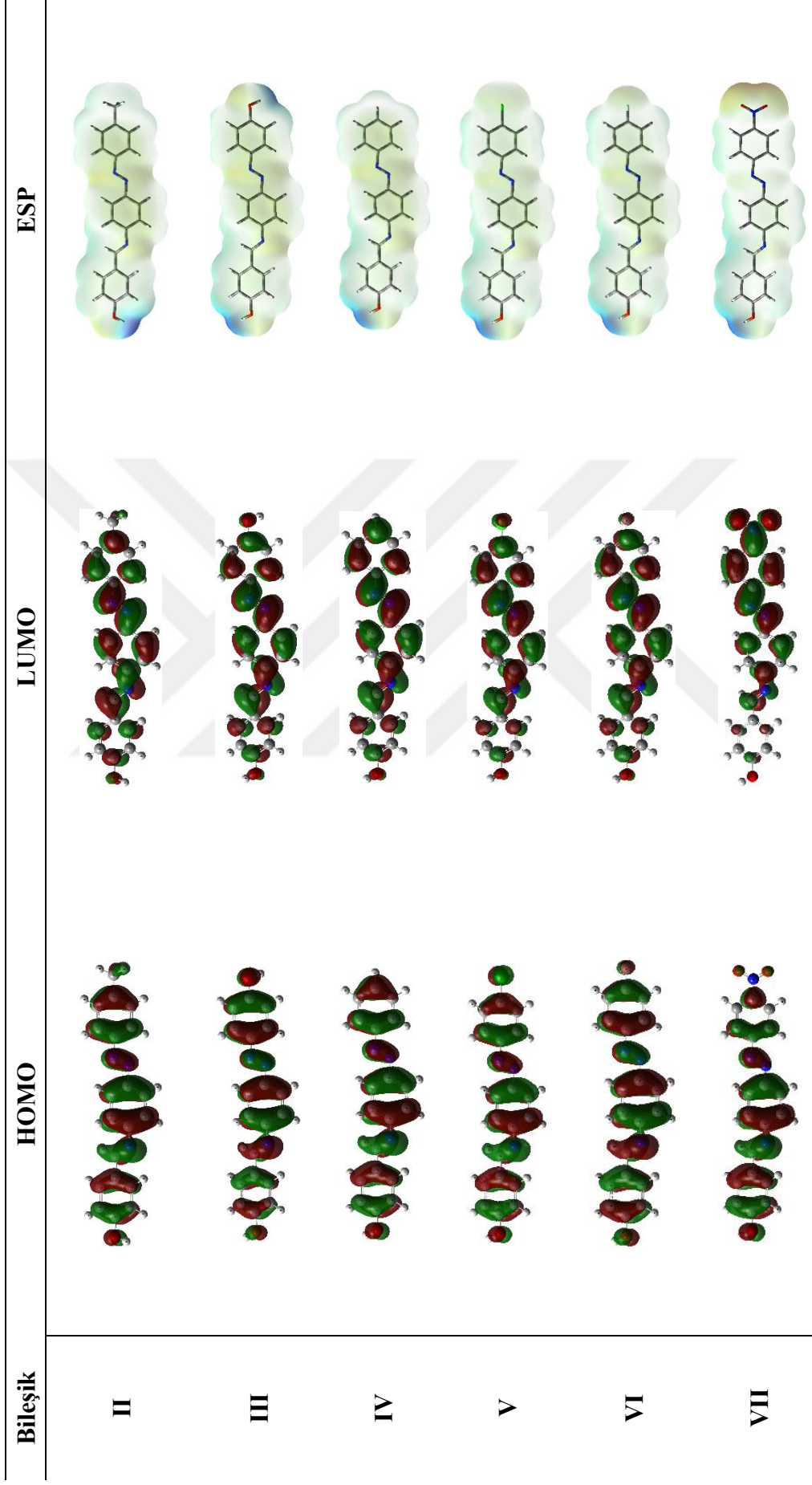


Şekil 4.88. Bileşik X' un dihedral açısı taraması

Çizelge 4.12. B3lyp / 6-311 ++ g (2d, 2p) ile hesaplanan elektronik ve kimyasal parametreler

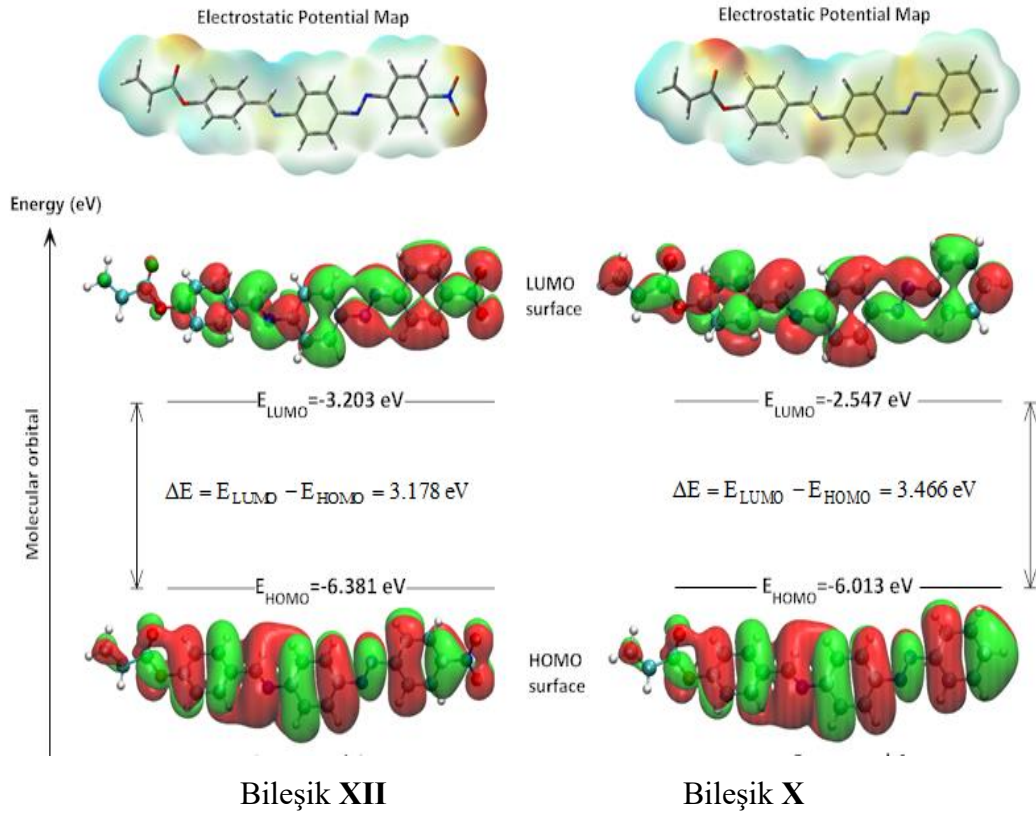
Bileşik	E (au)	E_{homo} (eV)	E_{lumo} (eV)	ΔE	η (eV)	χ (eV)	m (D)
II	-1012.105	-5.862	-2.455	3.406	1.703	4.158	1.501
III	-1048.026	-5.765	-2.417	3.348	1.674	4.091	2.469
IV	-972.776	-5.954	-2.529	3.425	1.713	4.242	3.600
V	-1432.400	-6.022	-2.673	3.350	1.675	4.348	5.276
VI	-1072.046	-5.992	-2.593	3.399	1.700	4.293	4.903
VII	-1177.345	-6.315	-3.282	3.033	1.517	4.798	9.914

E: Enerji, **ΔE :** $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, **η :** Kimyasal sertlik, **χ :** Elektronegativite, **m :** Dipol moment, **D :** Debye



Şekil 4.89. Bileşiklerin HOMO-LUMO ve ESP haritaları

Hesaplamalarda kullanılan 6-311++g(2d,2p) ve cc-pvtz temel setleri deneysel verilerle çok uyumlu sonuçlar vermiştir. Çizelge 4.13.' de görüldüğü gibi, CH₃, OH, Cl ve NO₂ fonksiyonel grupları optimize edilmiş bileşiklerin minimum moleküler enerjisini belirlemede büyük bir etkiye sahiptir. Sübsitüe grubun elektronegatifliği arttıkça, bileşiklerin moleküler enerjileri azalmıştır. Unsübsititüe bileşik X'un (Şekil 4.90), minimum moleküler enerjisi -1163 au ve -NO₂ sübsitüe grubu taşıyan bileşik XII' nin moleküler enerjisi -1368 au olarak hesaplanmıştır. Daha yüksek elektronegatif sübsitüent taşıyan XI ve XII numaralı bileşiklerin dipol momentleri, diğer bileşiklerinkilerden önemli ölçüde daha yüksek olarak hesaplanmıştır, çünkü daha yüksek elektronegatif sübsitüe grupları, elektron yoğunluğunu kendileri üzerinde çekerek, molekülü daha polarize etmiştir. Sübsitüe NO₂ grubu, HOMO ve LUMO enerjilerini büyük ölçüde etkilemiştir (Çizelge 4.13. ve Şekil 4.90) ve ayrıca kimyasal sertliği azaltırken, bileşiğin elektronegatifliğini arttırmıştır. Sübsitüe olmamış bileşik X' un kimyasal sertliği ise (6-311++g(2d,2p)'e göre 1.725eV) ve (cc-pvtz temel setine göre 1.733 eV) değerlerinde en yüksek hesaplanmıştır.



Şekil 4.90. Bileşik X ve XII'nin HOMO-LUMO ve ESP haritaları

Çizelge 4.13. VIII-XII numaralı bileşiklerin teorik hesaplamaları: Elektronik ve kimyasal parametreler

Bileşik	Metod	E (au)	E_{homo} (eV)	E_{lumo} (eV)	ΔE	η (eV)	χ (eV)	m (Debye)
VIII		-1202.895	-5.968	-2.544	3.424	1.712	4.256	2.762
IX		-1238.817	-5.857	-2.523	3.333	1.667	4.190	2.474
X		-1163.565	-6.074	-2.624	3.449	1.725	4.349	2.893
XI		-1623.190	-6.138	-2.755	3.383	1.691	4.447	4.958
XII		-1368.135	-6.459	-3.330	3.129	1.565	4.895	9.926
VIII		-1202.959	-5.911	-2.470	3.441	1.721	4.190	2.9101
IX		-1238.882	-5.782	-2.435	3.346	1.673	4.109	2.3077
X		-1163.628	-6.013	-2.547	3.466	1.733	4.280	2.8431
XI		-1623.259	-6.075	-2.675	3.399	1.700	4.375	4.9028
XII		-1368.206	-6.381	-3.203	3.178	1.589	4.792	9.5686

E : Enerji, ΔE : $E_{LUMO} - E_{HOMO}$, η : Kimyasal sertlik, χ : Elektronegativite, m : Dipol moment, D : Debye

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sentezlenen azo-imin bileşikleri (I-VII) ve literatürde yer almayan akriloil türevleri (VIII-XII) elde edilmiş ve bu bileşiklerin yapıları UV-Vis, IR, NMR spektroskopik yöntemleri ve elementel analizlerle karakterize edilmiştir. Spektroskopik ve elemental analizler istenilen bileşiklerin elde edildiğini ortaya çıkarmıştır. Bileşiklerin UV-Vis ve IR spektrumları hem deneysel hem de DFT kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Bileşiklerin UV-Vis spektrumları, 318–389 ve 372-521 nm aralığındaki iki absorpsiyon piki göstermiştir ve sırasıyla piklerin $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğu tespit edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi, protonların ve karbon atomlarının yerlerini, aromatik halkaların ve $-\text{HC}=\text{N}-$ imin gruplarının varlığını doğrulanmıştır.

Akriloil grubu taşıyan yeni azo-azometin boyarmaddeleri (VIII-XII), oda sıcaklığında 1:1 M oranında azot atmosferinde, azo-azometin boyarmaddelerinin akriloil klorür ile reaksiyon sonucunda başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Akriloil türevlerinin IR spektrumunda, azo-azometin boyarmaddelerinin esterleştirilmesinden sonra, $3551-2648\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen $-\text{OH}$ gerilme pikleri ortadan kalkmıştır. Ayrıca VIII-XII numaralı bileşiklerde, azo-azometin boyarmaddelerinden farklı olarak, akriloil grubunun yapıya bağlandığı, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 5.44-7.24 ppm' de görülen vinil grubuna ait protonlardan ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 163.9-170.4 ppm' de görülen $>\text{C}=\text{O}$ grubuna ait piklerden anlaşılmaktadır.

Yapılan teorik hesaplamalar ve deney sonuçlar arasında iyi bir uyum gözlenmiştir. UV-Vis hesaplamalarında cc-pvtz temel seti kullanılarak hesaplanan maksimum dalga boylarının, 6-311++g(2d,2p) temel seti kullanılarak elde edilen dalga boyu değerlerinden daha düşük sonuçlar verdiği görülmüştür. (6-311++g(2d,2p)) temel seti kullanılarak yapılan IR hesaplamalarında, aromatik ve alifatik C-H titreşimleri, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{C}-$, $>\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$ ve Ar-O piklerine göre daha yüksek frekanslarda hesaplanmıştır. cc-pvtz temel seti kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları $-\text{NO}_2$ ve $-\text{Cl}$ substitüe gruplarında, $-\text{OH}$ grubuna göre daha yüksek hesaplanmıştır. Genel olarak, cc-pvtz temel seti kullanılarak yapılan hesaplamalarda, çift bağlı grupların ($>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{C}-$, $>\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$) titreşim frekanslarının, deneysel olarak bulunan

değerlerden daha yüksek frekanslarda geldiği gözlenmiştir. Ayrıca, 6-311 ++ g (2d, 2p) ile yapılan hesaplamalarda, ΔE değerleri daha düşük olarak hesaplanmıştır, ancak moleküler enerji, elektronegatiflik ve dipol momentinin ise daha büyük değerlerde geldiği gözlenmiştir. Deneysel veriler ile teorik hesaplamalar karşılaştırıldığında, cc-pvtz temel seti ile elde edilen verilerin, deney sonuçları ile daha uyumlu olduğunu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında, akrilloil grubu taşıyan yeni azo-azometin boyarmaddelerinin literatüre kazandırılması, UV-Vis, IR, NMR spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz ile bileşiklerin yapısal karakterizasyonları yapılmış ve (6-311++g(2d,2p) ve cc-pvtz) temel setleri kullanılarak DFT hesaplamaları sonucu elde edilen teorik veriler ile deneysel sonuçlar desteklenmiştir. Yapılan bu çalışmalara ek olarak elde edilen bileşiklerin tekstil endüstrisinde boyarmadde olarak kullanımları ve ayrıca anti-mikrobiyal özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Alaghaz, A.M.A., Zayed, M.E., Alharbi S.A., 2015. Synthesis, spectral characterization, molecular modeling and antimicrobial studies of tridentate azo-dye Schiff base metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1084, 36–45.
- Al-Hamdani, A.A.S., Balkhi, A.M., Falah, A., Shaker, S.A., 2016. Synthesis and investigation of thermal properties of vanadyl complexes with azo-containing Schiff-base dyes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, 487-501.
- Athira, L.S., Lakshmi, C.S.N., Balachandran, S., Arul Dhas, D., Hubert Joe, I., 2017. Synthesis, characterization, crystal structure and theoretical studies of 4-[(E)-(3-chloro-4-hydroxyphenyl) diazenyl]-1, 5-dimethyl-2-phenyl-1, 2-dihydro-3 H -pyrazol-3-one. *Journal of Molecular Structure*, Nov;1148, 185–95.
- Basu Baul, T.S., Das, P., Chandra, A.K., Mitra, S., Pyke, S.M., 2009. The synthesis, characterization and structures of some 4-[(E)-1-{2-hydroxy-5-[(E)-2-(aryl)-1-diazenyl]phenyl}methylidene)amino]benzoic acid. *Dyes and Pigments*, 82, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.02.012>
- Biradar S., Kasugai R., Kanoh H., Nagao H, Kubota Y., Funabiki K., 2016. et al. Liquid azo dyes. *Dyes and Pigments*, Feb; 125, 249–58.
- Bitmez, Ş., Sayin, K., Avar, B., Köse, M., Karayıldız, A., Kurtoğlu, M., 2014. Preparation, spectral, X-ray powder diffraction and computational studies and genotoxic properties of new azo–azomethine metal chelates, *Journal of Molecular Structure*, 76, 213–226.
- Deshmukh, M.S., Sekar, N.A., 2014. Combined experimental and TD-DFT investigation of three disperse azo dyes having the nitroterephthalate skeleton. *Dyes and Pigments*, Apr; 103, 25–33.
- Eren, T., Köse, M., Kurtoğlu, N., Ceyhan, G., McKee, V., Kurtoğlu, M., 2015. An azo-azomethine ligand and its copper(II) complex: Synthesis, X-ray crystal structure, spectral, thermal, electrochemical and photoluminescence properties. *Inorganica Chimica Acta*, 430, 268–279.
- Ghasemian, M., Kakanejadifard, A., Karami, T., 2016. Synthesis, structural characterization, antimicrobial activities and theoretical investigations of some 4-(4-aminophenylsulfonyl) phenylimino) methyl)-4-(aryldiazenyl) phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Nov;168,190–8.
- Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H., Wheatley, R.A., 2005. Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorganica Chimica Acta* 358, 1785–1797.

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.11.026>

- Gür, M., Kocaokutgen, H., Taş, M., 2007. Synthesis, spectral and thermal characterisation of some azo-ester derivatives containing a 4-acryloyloxy group, *Dyes and Pigments*, 72, 101-108.
- Harisha, S., Keshavayya, J., Kumara Swamy, B.E., 2017. Viswanath CC. Synthesis, characterization and electrochemical studies of azo dyes derived from barbituric acid. *Dyes and Pigments*, Jan;136, 742–53.
- İspir, E., 2009. The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes. *Dyes and Pigments*, 82, 13-19.
- Kantar, C., Mavi, V., Baltas, N., İslamoğlu, F., Şaşmaz, S., 2016. Novel zinc(II)phthalocyanines bearing azo-containing schiff base: Determination of pKa values, absorption, emission, enzyme inhibition and photochemical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1122, 88-99.
- Kianfar, A.H., Paliz, M., Roushani, M., Shamsipur, M., 2011. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of vanadyl tridentate Schiff base complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 82, 44–48.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev*, 140, A1133.
- Köse, M., Kurtoğlu, N., Gümüşsu, Ö., Tutak, M., McKee, V., Karakaş, D., Kurtoğlu, M., 2013. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of 2-[(E)-(2-hydroxy-5-methylphenyl)imino]methyl-4-[(E)-phenyldiazenyl] phenol as a novel azo-azomethine dye. *Journal of Molecular Structure*, 1053, 89–99.
- Oertel, U., Mart, H., Komber, H., Bohme, F., 2009. Media effects on the optical properties of proton donor group containing azobenzene derivatives. *Optical Materials*, 32, 54-61.
- Ozkan, G., Kose, M., Zengin, H., McKee, V., Kurtoglu, M., 2015. A new Salen-type azo-azomethine ligand and its Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes: Synthesis, spectral characterization, crystal structure and photoluminescence studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 150, 966–973.
- Özkınalı, S., Çavuş, M.S., Sakin, B., 2018a. Synthesis, Characterisation and DFT Calculations of Azo-Imine Dyes. *Journal of the Turkish Chemical Society Chemistry*, 5(1), 159-178.
- Özkınalı, S., Çavuş, M.S., Sakin, B., 2018b. Synthesis, Structural Characterization and Theoretical Investigations of New Azo-Azomethine Compounds Bearing Acryloyl Moiety. *Hittite Journal of Science & Engineering*, 5(4), 259-269.

- Pal, M.K., Kushwah, N., Wadawale, A.P., Manna, D., Sudarsan, V., Ghanty, T.K., Jain, V.K., 2015. Synthesis, characterization, photoluminescence and computational studies of mono- and diorgano-gallium complexes containing azo linked salicylaldehyde Schiff bases. *Journal of Organometallic Chemistry*, 776, 98-106.
- Patel, D.M., Patel, T.S., Dixit, B.C., 2013. Synthesis, characterization and dyeing performance of new bisazo-bisazomethine disperse dyes. *Journal of Saudi Chemical Society* 17, 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.03.009>
- Purtas, F., Sayin, K., Ceyhan, G., Kose, M., Kurtoglu, M., 2017. New fluorescent azo-Schiff base Cu(II) and Zn(II) metal chelates; spectral, structural, electrochemical, photoluminescence and computational studies. *Journal of Molecular Structure*, 1137, 461-475.
- Qian, H-F., Tao, T., Feng, Y-N., Wang, Y-G., Huang, W., 2016. Crystal structures, solvatochromisms and DFT computations of three disperse azo dyes having the same azobenzene skeleton. *Journal of Molecular Structure*, Nov; 1123, 305–10.
- Sarigul, M., Erkan Kariper, S., Deveci, P., Atabey, H., Karakas, D., Kurtoglu, M., 2017. Multi-properties of a new azo-Schiff base and its binuclear copper(II) chelate: Preparation, spectral characterization, electrochemical, potentiometric and modeling studies. *Journal of Molecular Structure*, Dec;1149, 520–9.
- Sarigul, M., Sari, A., Kose, M., McKee, V., Elmastas, M., Demirtas, I., Kurtoglu, M., 2016. New bio-active azo-azomethine based Cu(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta* 444, 166–175.
- Sheikhi, M., Shahab, S., Filippovich, L., Yahyaei, H., Dikumar, E., Khaleghian, M., 2018. New derivatives of (E,E)-azomethines: Design, quantum chemical modeling, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, polarization) studies, synthesis and their applications: Experimental and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure*, Jan; 1152, 368–85.
- Solomons, T.G., Fryhle, C.B., 2002. *Organik Kimya*. Literatür Yayıncılık, İstanbul. 138.
- Tao, Y., Han, L., Han, Y., Liu, Z., 2015. Experimental and theoretical studies on the vibrational spectra of trans-3-phenylacryloyl chloride. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Feb;137:892–8.
- Umape, P.G., Patil, V.S., Padalkar, V.S., Phatangare. K.R., Gupta, V.D., Thate, A.B., Sekar, N., 2013. Synthesis and characterization of novel yellow azo dyes from 2-morpholin-4-yl-1,3-thiazol-(5H)-one and study of their azo-hydrazone tautomerism. *Dyes and Pigments*, 99, 291-298.
- Waring, D.R., Hallas, G. (Eds.), 1990. *The Chemistry and Application of Dyes*.

Springer US, Boston, MA. ,18-19.

Zakerhamidi, M.S., Nejati, K., Sorkhabi, S.G., Saati, M., 2013. Substituent and solvent effects on the spectroscopic properties and dipole moments of hydroxyl benzaldehyde azo dye and related Schiff bases. *Journal of Molecular Liquids*, 180, 225–234.

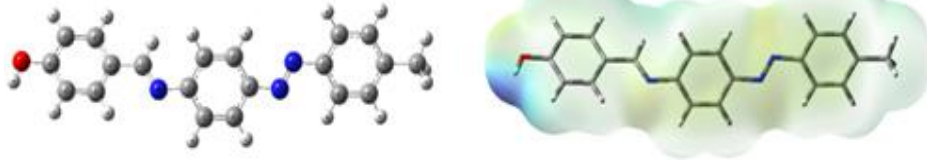
Zollinger, H.,Rys,P.,1972. *Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes*, 42-46.



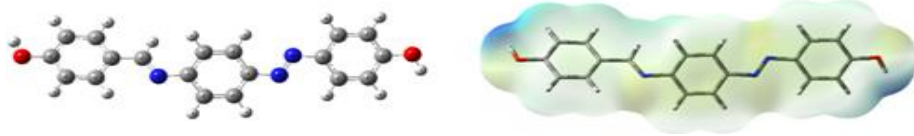


EKLER

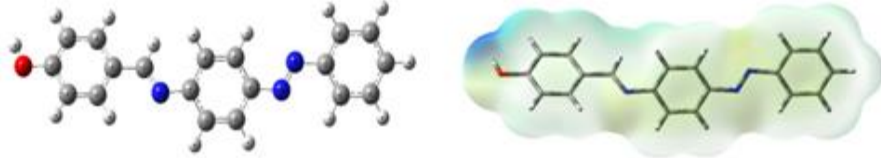
EK-1. II-VII numaralı bileşiklerin top-çubuk modellerinde ESP gösterimi



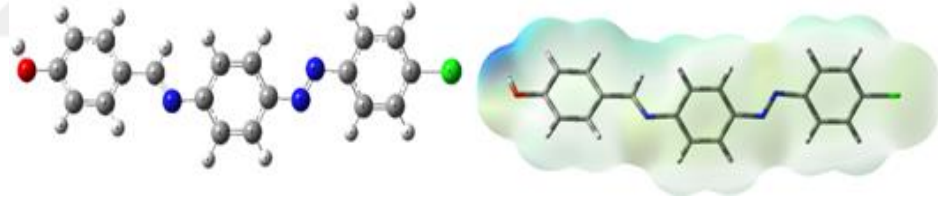
Şekil E1.1. II numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi



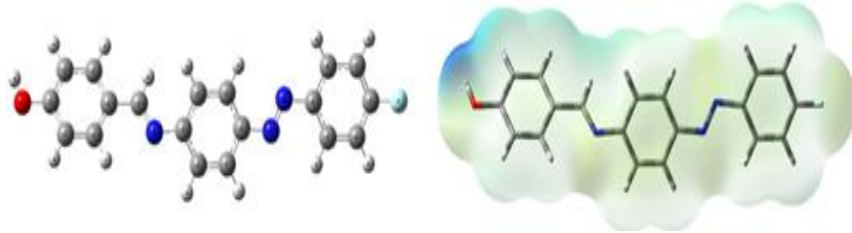
Şekil E1.2. III numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi



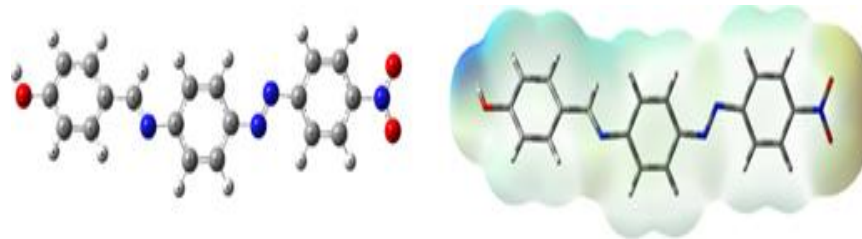
Şekil E1.3. IV numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi



Şekil E1.4. V numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi



Şekil E1.5. VI numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi



Şekil E1.6. VII numaralı bileşiğin Top-çubuk modelinde ve ESP gösterimi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : SAKİN, Büşra
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 22.06.1986 - Çorum
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 539 254 90 77
 e-mail : busra_umur@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
C sınıfı	Hitit Üniversitesi/ İSG Uzmanı	2013
Lisans	Hitit Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2012
Lise	Cumhuriyet Lisesi (Y.D.A.)	2004

Yayınlar

Özkınalı S., Çavuş M.S., Sakin B., 2018a. Synthesis, Characterisation and DFT Calculations of Azo-Imine Dyes. Journal of the Turkish Chemical Society Chemistry, 5(1), 159-178.

Özkınalı S., Çavuş M.S., Sakin B., 2018b. Synthesis, Structural Characterization and Theoretical Investigations of New Azo-Azomethine Compounds Bearing Acryloyl Moiety. Hittite Journal of Science & Engineering, 5(4), 259-269.

