

T.C
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI YENİ PİRAZOL HALKASI İÇEREN AZO-SCHİFF BAZI
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Satı ŞENER

Çorum 2019

**BAZI YENİ PİRAZOL HALKASI İÇEREN AZO-SCHIFF BAZI
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Satı ŞENER

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI

Çorum 2019

Satı ŞENER tarafından hazırlanan “Bazı Yeni Pirazol Halkası İçeren Azo-Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi” adlı tez çalışması 30.04.2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliğı ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Sinan BAŐÇEKEN

Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI

Dr. Öğr. Üyesi Mahmut GÜR

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 25/09/2019 tarih ve 2019/123 sayılı kararı ile Satı ŞENER’in Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Doç. Dr. Cengiz BAYKASOĞLU

Enstitü 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.

Satı ŞENER



BAZI YENİ PİRAZOL HALKASI İÇEREN AZO-SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Satı ŞENER

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2019

ÖZET

Bu tez çalışmasında azo grubu ve pirazol halkası içeren amin türevleri [(*E*)-4-((*E*)-fenildiazenil)-N3-(4-nitrobenziliden)-1-fenil-1*H*-pirazol-3,5-diamin] ile, 1:1 molar oranında *p*-nitrobenzaldehit'in kondenzasyon reaksiyonu sonucunda yeni Schiff bazları sentezlenmiştir. İkinci aşamada başlangıç maddesi olarak (*E*)-4-(fenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin türevleri ile *p*-nitrobenzaldehitin 1:2 molar oranında kondenzasyon reaksiyonu sonucunda yeni Schiff bazları sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. UV-vis spektral verileri farklı polarite ve pH değerlerine sahip Etanol, Kloroform, *N,N*-dimetilformamid (DMF; pH=2 ve pH=12) kullanılarak elde edildi. Ayrıca, deneysel spektral analizler, b3lyp/cc-pvtz yöntemi kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine (DFT) dayalı teorik hesaplamalar ile desteklendi. Yapısal analizler, titreşim frekansları, UV ve NMR hesaplamaları, aynı teorik çalışmalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak kimyasal sertlik ve elektronegatiflik gibi elektrokimyasal veriler hesaplanmış ve analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pirazol, Schiff bazları, Azo, Pirazol Schiff bazları, azo-imin, DFT

**SYNTHESIS AND DETERMINATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES
OF AZO-SCHIFF BASE DERIVATIVES CONTAINING SOME NEW
PYRAZOLE RING**

Satı ŞENER

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

April 2019

ABSTRACT

In this study, new pyrazole Schiff bases containing azo groups, (*E*)-4-((*E*)-phenyldiazenyl)-N3-(4-nitrobenzylidene)-1-phenyl-1*H*-pyrazole-3,5-diamine and its series, were synthesized using the condensation reaction between *p*-nitrobenzaldehyde and (*E*)-1-phenyl-4-(phenyldiazenyl)-1*H*-pyrazole-3,5-diamine in the molar ratio of 1:1. In the second step new pyrazole Schiff bases containing azo groups were synthesized using the condensation reaction between *p*-nitrobenzaldehyde and (*E*)-4-(phenyl)-1*H*-pyrazole-3,5-diamine in the molar ratio of 1:2. The compounds were characterized using IR, UV–Vis, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopies. The UV–Vis spectral data were obtained in ethanol, chloroform, *N,N*-dimethylformamide (DMF), DMF (pH=2) and DMF (pH=12), which have different polarity and pH values. Meanwhile, the experimental spectral analyses were supported by the theoretical calculations based on the density functional theory (DFT) using the B3LYP/cc-pvtz level. Structural analyses, vibrational frequencies, UV, and NMR calculations were performed at the same level of the theory. In addition, via using HOMO-LUMO energies, the electrochemical quantities such as chemical hardness and electronegativity were calculated and analyzed.

Keywords: Pyrazole, Schiff bases, Azo, Pyrazole Schiff bases, azo-imine, DFT

TEŞEKKÜRLER

Bu tez çalışmasını hazırlarken ilgi, alaka ve desteğiyle her zaman yanımda olan çok değerli hocam Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI' ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar ve teknik çalışmalarında desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE ve Arş. Gör. Ömer YURDAKUL'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın hazırlık aşamasında desteklerini esirgemeyen Gülşah GÖNEY ve Fatma KAŞIKÇI'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım ve çalışmam boyunca maddi manevi bütün desteklerini üzerimde hissettiğim annem Güler ALKIN ve babam Dursun ALKIN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tez çalışmamı bitirmem için elinden gelen bütün gayreti gösteren eşim İbrahim ŞENER'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜRLER	vii
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
2.1. Pirazoller	6
2.1.1. Tautomerlik.....	7
2.1.2. Pirazollerin elde edilme reaksiyonları	8
2.1.2.1. Genel bilgiler ve reaksiyonları	8
2.1.2.2. 1,3-diketonlar ve hidrazinlerden pirazol sentezi	9
2.1.2.3. Alkenler ile diazollerin 1,3-dipolar halkalaşma ile pirazol eldesi.....	11
2.1.2.4. Hidrazinlerin α , β -doymamış aldehitler ve ketonlarla tepkimesinden pirazollerin eldesi	12
2.2. Schiff Bazları.....	15
2.2.1. Schiff bazları ve özellikleri.....	15
2.2.2. Schiff bazlarının elde edilmesi	16
2.3. Azo Boyarmaddeler ve Kullanım Alanları.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Materyal	20
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	20
3.1.2. Kullanılan cihazlar	20
3.2. Yöntem	20
3.2.1. Sentez.....	20

3.3. Teorik Hesaplamalar	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	26
4.1. Sentezlenen Bileşikler	26
4.1.1. 4-((<i>E</i>)-fenildiazenil)-3-(<i>p</i> -nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (1) eldesi	26
4.1.2. 3-((<i>E</i>)-4-nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-nitrofenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (2) eldesi	27
4.1.3. 3-((<i>E</i>)-4-nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-metoksifenil) diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (3) eldesi	27
4.1.4. 3-((<i>E</i>)-4-nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-klorofenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (4) eldesi	28
4.1.5. 4-((<i>E</i>)- <i>p</i> -tolildiazenil)-3-(<i>p</i> -nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (5) elde-si	29
4.1.6. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-4-((<i>E</i>)fenildiazenil)-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden)-1 <i>H</i> -pirazol (6) el-desi	29
4.1.7. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-nitrofenil)diazenil)-1 <i>H</i> -pi-ra-zol (7) eldesi	30
4.1.8. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-metoksifenil)diazenil)-1 <i>H</i> -pi-ra-zol (8) eldesi	30
4.1.9. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-klorofenil)diazenil)-1 <i>H</i> -pi-ra-zol (9) eldesi	32
4.1.10. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-4-((<i>E</i>)- <i>p</i> -tolildiazenil)-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden)-1 <i>H</i> -pirazol (10) eldesi	32
4.2. Spektroskopi Çalışmaları	33
4.2.1. Ultraviyole-görünür bölge (UV-VIS) çalışmaları.....	33
4.2.2. Kıızıl ötesi (IR) çalışmaları.....	40
4.2.3. NMR çalışmaları.....	50
4.2.3.1. ¹ H-NMR çalışmaları.....	50
4.2.3.2. ¹³ C-NMR çalışmaları	63
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR	71
EKLER.....	73
EK –1. 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu bileşiklerinin etanol, DMF ve kloroform içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	73

EK –2. Elde edilen bileşiklerinin yapısı, kapalı Formülü, elementel analizi ve rengine ait tablo.....	78
EK –3. Başlangıç bileşiklerinin IR spektrumları	86
ÖZGEÇMİŞ	88



ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1. Bileşiklerin hesaplanan kimyasal reaktivite parametreleri ve dipol momentleri	245
Çizelge 2. Bileşiklerin deneysel ve teorik UV-Vis verileri.....	38
Çizelge 3. Bileşiklerin deneysel IR verileri	40
Çizelge 4. Bileşiklerin hesaplanan IR verileri (s: simetrik gerilme, a: asimetrik gerilme).....	41
Çizelge 5. 1-5 bileşiklerinin deneysel ve teorik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	52
Çizelge 6. 6-10 bileşiklerinin deneysel ve teorik ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	59
Çizelge E.1. Başlangıç amin türevlerinin Yapısı, Kapalı Formülü, Elementel analizi, Rengi.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Amin içeren bazı heterosiklik bileşiklerin yapıları	1
Şekil 1.2. Pirazol bileşiğinin yapısı	2
Şekil 1.3. Anti-TMV (Tobacco Mosaic Virüs) yapısı.....	3
Şekil 1.4. DNA ve insan serum albüminde etkileşimleri ve anti-kanser özellikleri incelenen Schiff bazları.....	3
Şekil 1.5. <i>p</i> -substitüe pirazol türevli Schiff bazları.....	3
Şekil 1.6. Azo-imin gruplu Schiff bazlarının metal kompleksleri	5
Şekil 2.1. Zaleplon (1), Zoniporide (2), Celecoxib (3), Viagra (4), Acomglia (5) ilaçların yapıları	7
Şekil 2.2. Sübstitüe edilmemiş pirazol halkasının tautomer yapıları	8
Şekil 2.3. Sübstitüe pirazol halkasının beş tautomerik yapısı.....	8
Şekil 2.4. Pirazol-3,4,5-trikarboksilik asidin dekarboksilasyonu ile ilk pirazol eldesi	8
Şekil 2.5. 1,3-diketonlar ve arilhidrazinler arasındaki reaksiyon ile pirazollerin eldesi	9
Şekil 2.6. Enolatlar ve asit klorürlerden başlayarak pirazollerin eldesi	10
Şekil 2.7. β - ketoesterlerden başlayarak pirazol eldesi	10
Şekil 2.8. 1,3-diketonların DMA'da arilhidrazin hidroklorürlerle reaksiyona girmesiyle pirazollerin eldesi	11
Şekil 2.9. 4,5-dihidro-5-hidroksipirazollerden pirazol eldesi	11
Şekil 2.10. 1,3-dipolar siklokasyon ile pirazollerin eldesi	12
Şekil 2.11. Pirazollerin hidrazonlardan ve nitroolefinlerden eldesi.....	12
Şekil 2.12. α , β -doymamış karbonil bileşikleri örnekleri.....	13
Şekil 2.13. Pirazollerin α , β -doymamış ketonlar ve hidrazinlerden eldesi	13
Şekil 2.14. Pirazollerin β -aminoenler hidrazinlerden eldesi	14
Şekil 2.15. Kalkonlardan pirazol eldesi	14
Şekil 2.16. Alkinon ve hidrazinlerden pirazol eldesi	15
Şekil 2.17. Uç alkinlerden tek basamakta pirazol eldesi.....	15
Şekil 2.18. Schiff bazının elde edilmesi.....	17
Şekil 2.19. Schiff bazı oluşum mekanizması	17

Şekil 2.20. Azo benzen boyarmaddeleri R: Elektron verici ve çekici gruplar	19
Şekil 3.1. (<i>E</i>)-1-fenil-4-(fenildiazenil)pirazol-3,5-diamin türevlerinden Schiff bazlarının eldesi	21
Şekil 3.2. (<i>E</i>)-4-(fenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin türevlerinden Schiff bazlarının eldesi	22
Şekil 3.3. 1-5 arasındaki bileşiklerin HOMO-LUMO ve ESP haritaları	24
Şekil 4.1. 4-((<i>E</i>)-fenildiazenil)-3-(<i>p</i> -nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (1) eldesi.....	26
Şekil 4.2. 3-((<i>E</i>)-4-nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-nitrofenil) diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin(2) eldesi	27
Şekil 4.3. 3-((<i>E</i>)-4-nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-metoksifenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin(3) eldesi	27
Şekil 4.4. 3-((<i>E</i>)-4-nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-klorofenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin(4) eldesi	28
Şekil 4.5. 4-((<i>E</i>)- <i>p</i> -tolildiazenil)-3-(<i>p</i> -nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (5) eldesi	28
Şekil 4.6. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-4-((<i>E</i>)fenildiazenil-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden))-1 <i>H</i> -pirazol (6) eldesi.....	29
Şekil 4.7. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-nitrofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol(7) eldesi	30
Şekil 4.8. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-metoksifenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol(8) eldesi	30
Şekil 4.9. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden)-4-((<i>E</i>)-(p-klorofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol(9) eldesi	31
Şekil 4.10. 3(<i>E</i>),5(<i>E</i>)-4-((<i>E</i>)- <i>p</i> -tollildiazenil)-3,5-bis(<i>p</i> -nitrobenziliden)-1 <i>H</i> -pirazol (10) eldesi	32
Şekil 4.11. Bileşik 3'ün Etanol, Kloroform, DMF (pH=7), DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki Uv-Vis spektrumları.....	35
Şekil 4.12. Bileşik 1'in Etanol, Kloroform, DMF, DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki UV-Vis spektrumları.....	36
Şekil 4.13. Bileşik 2'nin Etanol, Kloroform, DMF, DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki UV-Vis spektrumları.....	36
Şekil 4.14. Bileşik 4'ün Etanol, Kloroform, DMF, DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki UV-Vis spektrumları.....	37
Şekil 4.15. Bileşik 5'in Etanol, Kloroform, DMF, DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki UV-Vis spektrumları.....	37

Sayfa

Şekil 4.16. 1 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	42
Şekil 4.17. 1 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu.....	42
Şekil 4.18. 2 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	43
Şekil 4.19. 2 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu.....	43
Şekil 4.20. 3 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	44
Şekil 4.21. 3 numaralı teorik IR spektrumu.....	44
Şekil 4.22. 4 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	45
Şekil 4.23. 4 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu.....	45
Şekil 4.24. 5 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	46
Şekil 4.25. 5 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu.....	46
Şekil 4.26. 6 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	47
Şekil 4.27. 7 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	48
Şekil 4.28. 8 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	48
Şekil 4.29. 9 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	49
Şekil 4.30. 10 numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	50
Şekil 4.31. Bileşik 1'in QTAİM görselleştirilmesi; yeşil noktalar: Bond Kritik Noktaları, kırmızı noktalar: Ring Kritik Noktaları (RCP).....	51
Şekil 4.32. ¹ H-NMR analizi için 1-5 bileşiklerinin hidrojen atomlarının numaralandırılması.....	52
Şekil 4.33. Bileşik 1'in ¹ H-NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.34. Bileşik 2'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.35. ¹ H kimyasal kaymanın doğrusal regresyon analizi (H1-H9 ve NH2 için)	55
Şekil 4.36. Bileşik 3'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.37. Bileşik 4'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.38. Bileşik 5'in ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.39. 6-10 bileşikleri ¹ H-NMR analizi için moleküldeki hidrojen sayıları.....	59
Şekil 4.40. Bileşik 6'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.41. Bileşik 7'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.42. Bileşik 8'in ¹ H-NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.43. Bileşik 9'un ¹ H-NMR spektrumu.....	62

Sayfa

Şekil 4.44. Bileşik 10'un ¹ H-NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.45. Bileşik 1'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.46. Bileşik 2'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.47. Bileşik 3'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.48. Bileşik 4'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.49. Bileşik 5'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.50. Bileşik 6'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.51. Bileşik 7'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.52. Bileşik 8'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.53. Bileşik 9'un ¹³ C-NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.54. Bileşik 10'un ¹³ C-NMR spektrumu.....	68
Şekil E 1.1. Bileşik 1'in etanol içindeki UV-Vis spektrumu.....	73
Şekil E 1.2. Bileşik 1'in DMF içindeki UV-Vis spektrumu.....	73
Şekil E 1.3. Bileşik 1'in kloroform içindeki UV-Vis spektrumu.....	73
Şekil E 1.4. Bileşik 2'nin etanol içindeki UV-Vis spektrumu.....	74
Şekil E 1.5. Bileşik 2'nin DMF içindeki UV-Vis spektrumu.....	74
Şekil E 1.6. Bileşik 2'nin kloroform içindeki UV-Vis spektrumu.....	74
Şekil E 1.7. Bileşik 3'ün etanol içindeki UV-Vis spektrumu.....	75
Şekil E 1.8. Bileşik 3'ün DMF içindeki UV-Vis spektrumu.....	75
Şekil E 1.9. Bileşik 3'ün kloroform içindeki UV-Vis spektrumu.....	75
Şekil E 1.10. Bileşik 4'ün etanol içindeki UV-Vis spektrumu.....	76
Şekil E 1.11. Bileşik 4'ün DMF içindeki UV-Vis spektrumu.....	76
Şekil E 1.12. Bileşik 4'ün kloroform içindeki UV-Vis spektrumu.....	76
Şekil E 1.13. Bileşik 5'in etanol içindeki UV-Vis spektrumu.....	77
Şekil E 1.14. Bileşik 5'in DMF içindeki UV-Vis spektrumu.....	77
Şekil E 1.15. Bileşik 5'in kloroform içindeki UV-Vis spektrumu.....	77
Şekil E 2.1. (<i>E</i>)-1-fenil-4-(fenildiazenil)pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	83
Şekil E 2.2. (<i>E</i>)-4-((<i>p</i> -nitrofenil)diazenil)-1 <i>H</i> -fenil-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	83

Sayfa

Şekil E 2.3. (<i>E</i>)-4-((<i>p</i> -metoksifenil) diazenil)-1 <i>H</i> -fenil-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	84
Şekil E 2.4. ((<i>E</i>)-4-((<i>p</i> -klorofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -fenil-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	84
Şekil E 2.5. ((<i>E</i>)-4-((<i>p</i> -tolil) diazenil)-1 <i>H</i> -fenil-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	85
Şekil E 2.6. (<i>E</i>)-4-(fenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	85
Şekil E 2.7. (<i>E</i>)-4-((<i>p</i> -nitrofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	86
Şekil E 2.8. (<i>E</i>)-4-((<i>p</i> -metoksifenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	86
Şekil E 2.9. (<i>E</i>)-4-((<i>p</i> -klorofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	87
Şekil E 2.10. (<i>E</i>)-4-((<i>p</i> -tolil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin IR spektrumu.....	87

SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler**

λ_{\max}	Maksimum dalga boyu
α	Alfa
β	Beta
H	Hidrojen
M	Molarite
ppm	Milyonda birlik kısım
mL	Mililitre
g	Gram
°C	Santigrat derece
pH	Hidrojenin gücü
nm	Nanometre
cm	Santimetre

Kısaltmalar

E.N.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Kızılötesi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür bölge
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DMA	<i>N,N</i> -Dimetilasetamit
THF	Tetrahidrofur
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit

Kısaltmalar

s	Simetrik gerilme
a	Asimetrik gerilme
R	Pearson korelasyon katsayısı
d	İkili pik
t	Üçlü pik
CHCl ₃	Kloroform
DMSO-d ₆	Döteryumlanmış dimetilsülfoksit
EtOH	Etilalkol

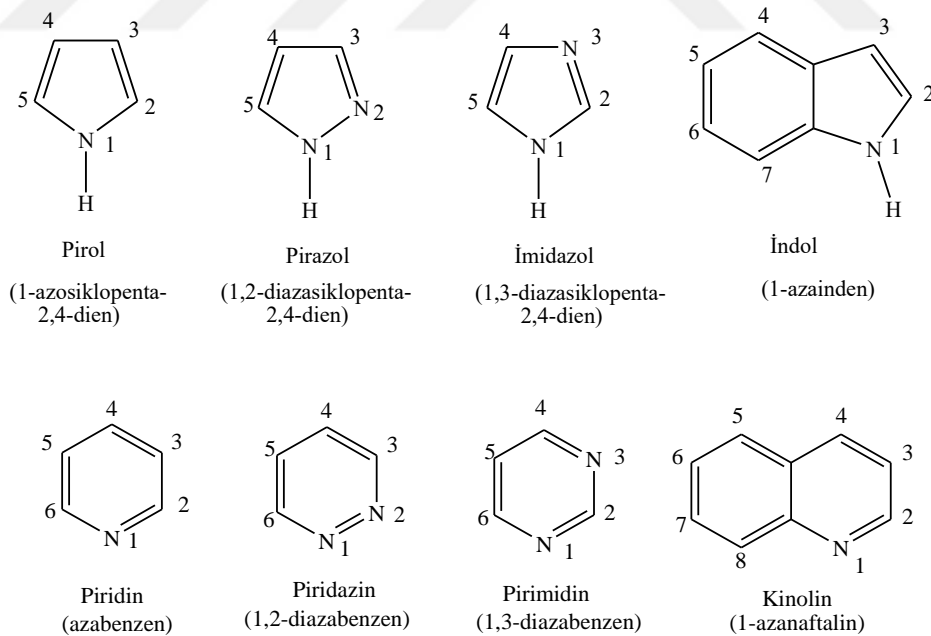


1.GİRİŞ

Heterosiklik bileşiklerin kimyası, organik kimyanın en karmaşık dallarından biri olup, teorik etkileri, sentetik prosedürlerin çeşitliliği ve heterosiklik bileşiklerin fizyolojik ve endüstriyel önemi açısından da ilginç bir yere sahiptir. Heterosiklik bileşikler sadece ilgi çekici özelliklerden dolayı değil, aynı zamanda birçok ilaç ve boyarmadde sınıfının da bu gruba ait olmasından dolayı bilim adamları tarafından detaylı bir şekilde incelemeye alınmıştır.

Heterosiklik bileşikler, halka sisteminde karbon dışında oksijen, azot veya sülfür gibi en az bir elemente sahip halkalı organik bileşiklerdir. Heterosiklik bileşikler sadece Aflatoksin, B1 vitamini, Kafein, Reserpin, Biotin, Alkaloid ve antibiyotik gibi doğal ürünlerde değil, aynı zamanda birçok sentetik ilaç ve boyarmaddenin yapısında da bulunurlar (Boyer, 1961; Kıvrak, 2011).

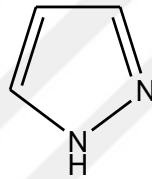
Önemli bazı heterosiklik aminlerin yaygın adları pirol, pirazol, imidazol, indol, piridin, piridazin, pirimidin ve kinolindir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Amin içeren bazı heterosiklik bileşiklerin yapıları

Çok satan reçeteli on ilaçtan yedi tanesi heterosiklik yapı içermesinden dolayı bu bileşiklerin önemi gittikçe artmaktadır (Kıvrak, 2011). Ayrıca pirozeller, pirozol

yapısına sahip yeni azo boyarmaddelerin sentezinde ara madde olarak kullanılmıştır ve pamuk lifinin boyanmasında da pirazollerden yararlanılmıştır. Pirazoller (Şekil 1.2) komşu iki azot atomu taşıyan, beş üyeli heteroaromatik bileşiklerdir (Özkınalı ve ark., 2018). Pirazoller, altı üyeli heterosiklik bileşiklere göre daha iyi π -elektronu alıcısı ve vericisi özelliği göstermekle birlikte, sert verici taraf olarak hareket edebilirler. Bazik N-H gruplarının H-bağı oluşturmaları nedeniyle supramoleküler yapılarda sentezlenebilir (Mandal ve ark., 2016). Pirazoller, biyolojik olarak aktif ajanların tasarımında ve sentezinde rol alan önemli bileşiklerdir (Cúenu ve ark., 2017). Pirazol türevlerinin hipoglisemik, stotoksik, anti-malarial, anti-konvülzan, anti-tümör, anti-psikotik, anti-bakteriyel, anti-enflamatuar, anti-mikrobiyal ve anti-depresan gibi geniş bir biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Boyer, 1961).

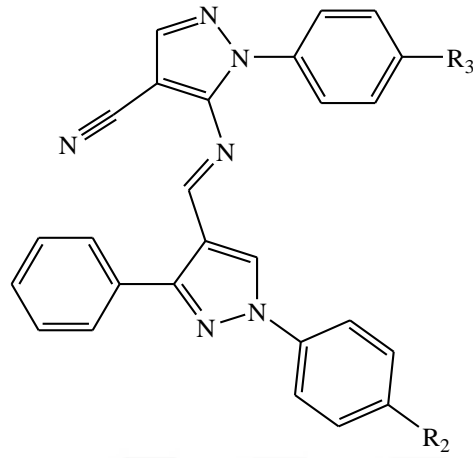


Şekil 1.2. Pirazol bileşiğinin yapısı

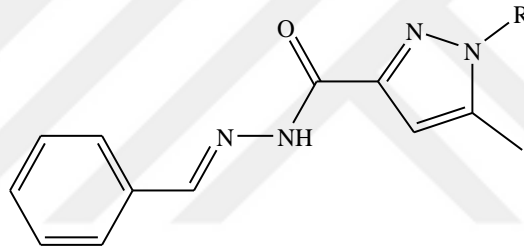
Pirazol, Asya'dan gelen tropik 'piperaceae' bitkisinden ekstrakte edilen 3-*n*-nonilpirazol ve karpuz tohumlarından (*Citrullus Vulgaris*) ekstrakte edilen *levo*- β -(1-pirazoil) alaninde doğal olarak bulunur (Özkınalı ve ark., 2018). Bu pirazolik amino asit, karpuz tohumlarından (*Citrullus Vulgaris*) izole edilmiştir. Bu bileşikler günümüzde bilinen tek doğal pirazol türevleridir (Boyer, 1961).

Song tarafından yapılan çalışmada oldukça iyi anti-TMV (Tobacco Mosaic Virüs) (Şekil 1.3) aktivitesine sahip yeni pirazol türevli bileşikler elde edilmiş ve bu bileşiklerin aynı zamanda antibakteriyel, antioksidant ve antitümör aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Lv ve ark., 2017).

Ribeiro ve grubu (2017) pirazol türevli yeni Schiff bazları ve Cu komplekslerini elde ederek (Şekil 1.4), bunların DNA(Deoksiribo Nükleik Asit) ve insan serum albümin gibi biyomoleküllerle etkileşimlerini ve potansiyel anti-kanser aktivitelerini tespit etmişlerdir.

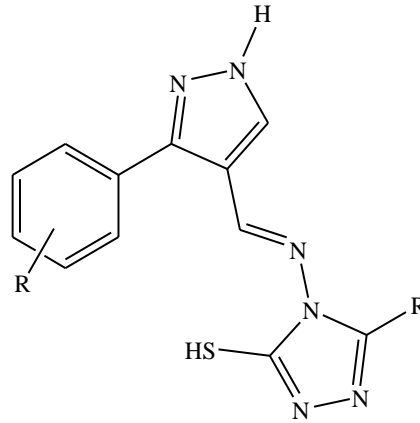


Şekil 1.3. Anti-TMV (Tobacco Mosaic Virüs) yapısı



Şekil 1.4. DNA ve insan serum albüminde etkileşimleri ve anti-kanser özellikleri incelenen Schiff bazları

Malladi ve grubu (2013) tarafından yapılan çalışmada (Şekil 1.5) 4- konumunda fonksiyonel grupları yer alan pirazol türevli Schiff bazları sentezlenmiş ve bunların anti-bakteriyel aktiviteleri incelenmiştir ve test edilen mikro organizmalara karşı oldukça iyi biyolojik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.



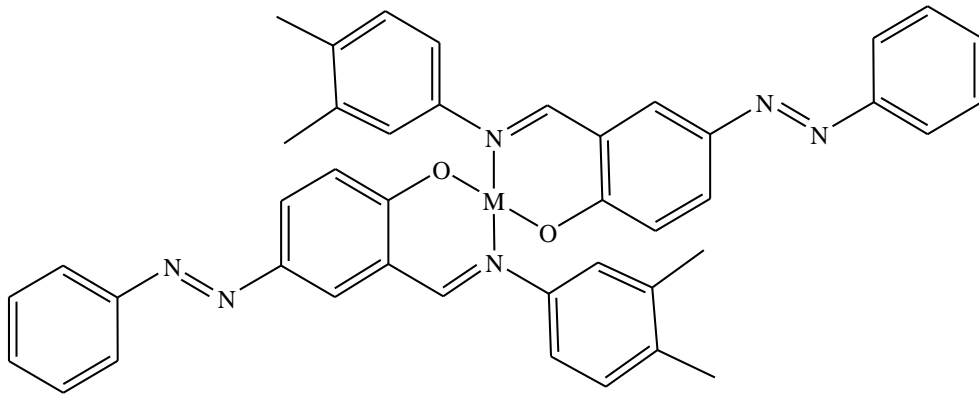
Şekil 1.5. *p*-substitüe pirazol türevli Schiff bazları

Schiff bazları, bir aldehit ve keton yapısında yer alan $>C=O$ karbonil grubunun imin $-CH=N$ grubuna dönüştüğü bileşiklerdir (Purtas ve ark., 2017). Schiff bazları olarak bilinen azometin fonksiyonel grubu $-CH=N-$ yapısına sahip bileşiklerdir (Malabadi ve ark., 2013). Azometinler ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Birincil aminlerin karbonil bileşikleriyle kondenzasyonu ile elde edilirler. Azometinlerin yapısal formülü $RCH=NR'$ şeklindedir. Bu formülde R ve R' alkil, aril, sikloalkil gibi heterosiklik gruplardır. Benziliden anilin Schiff bazlarının en çok bilinen türevleridir. Biyolojik ve tıbbi kimyada geniş ölçüde kullanıldıkları için deneysel ve teorik çalışmalarda molekül ve kristal yapıları ilgi çekmektedir. Genel olarak Schiff bazları, anti-mantar, anti-bakteriyel, anti-sıtma, anti-proliferatif, anti-inflamatuar, anti-viral, anti-piretik, herbisidal, anti-tümör, anti-fungal, anti-malaryal, anti-proliferatif özellikler de dahil olmak üzere geniş bir biyolojik aktivite yelpazesi sergiler (Purtas ve ark., 2017). Ayrıca, imin veya azometin grubu çeşitli doğal ve doğal olmayan bileşiklerde bulunur ve $-CH=N-$ grubunun biyolojik aktivite için kritik öneme sahip olduğu kanıtlanmıştır. Schiff bazları ayrıca korozyon inhibitörleri, katalizör taşıyıcıları, termo-kararlı malzemeler ve biyolojik sistemlerde boyalar, pigmentler gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Rocha ve ark., 2017).

Schiff bazları farklı metal iyonlarına karşı güçlü koordinasyon kabiliyetine sahiptirler. Farklı metal iyonlarına yönelik koordinasyon yeteneği, Schiff bazı ligandları ile yoğun bir şekilde çalışılmasına neden olmuştur ve bu ligantların çok sayıda geçiş metal kompleksleri elde edilmiştir. Purtas ve grubu azo-imin gruplu Schiff bazlarının metal komplekslerini (ML_2) elde ederek, bunların fotokimyasal ve

spektroskopik özelliklerini teorik hesaplamalarla birlikte incelemiştir (Şekil 1.6). Yapılan çalışmalar sonucunda imin azotu ile fenolik oksijen atomu üzerinden metal koordinasyonunun gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Ucuz başlangıç malzemeleri kullanılarak primer amin ve karbonil bileşikleri arasındaki kondenzasyon reaksiyonu yoluyla kolayca elde edilebilirler. Ayrıca, metal iyonlarına karşı güçlü koordinasyon kabiliyetine sahip olan Schiff bazları, koordinasyon kimyasında büyük ölçüde kullanılır ve ligand olarak da yoğun bir şekilde çalışılır. Literatürde pirazoller ve Schiff bazları ile ilgili birçok çalışma bildirilmiş olsada, azo gruplarına sahip pirazol türevli Schiff bazlarının sentezi ve DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) çalışmaları literatürde görülmemektedir. Bu tez çalışmasında literatürde yer almayan azo ve pirazol gruplarına sahip orijinal amin bileşikleri ile *p*-nitrobenzaldehydin kondenzasyon tepkimesi sonucu yeni Schiff bazlarının eldesi gerçekleştirilmiştir. Sentezlediğimiz Schiff bazı bileşiklerinin yapısal karakterizasyonları ¹H-NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), ¹³C-NMR, IR (Kızılötesi) ve UV-Vis (Ultraviyole-Görünür Bölge) spektroskopik yöntemleri yardımı ile belirlenerek bu bileşiklerin literatüre kazandırılması amaçlanmaktadır (Boyer, 1961).



Şekil 1.6. Azo-imin gruplu Schiff bazlarının metal kompleksleri

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

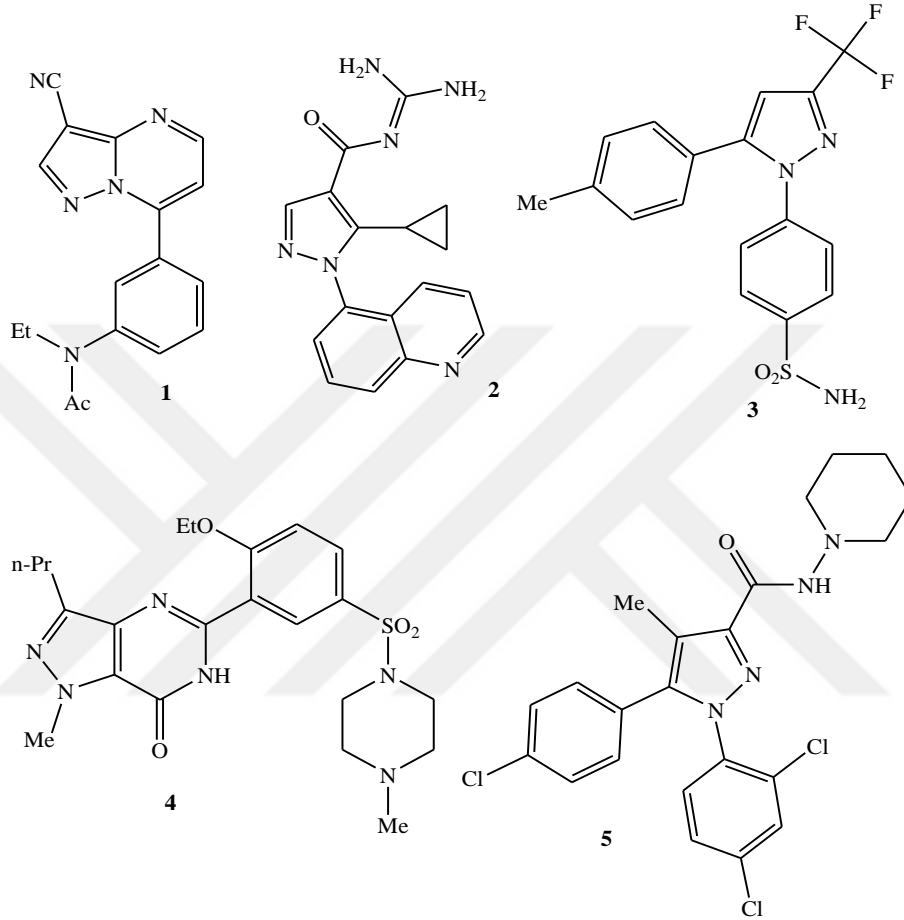
2.1. Pirazoller

Pirazollerin sadece heterosiklik bileşikler arasında ki yeri değil aynı zamanda azoller arasındaki yeri de oldukça önemlidir. Bunun nedeni pirazolün, aromatik sisteme ait özelliklere de sahip olmasıdır. Pirazol türevleri her ne kadar 80 yıldan uzun bir süredir bilinse de kimyasal yapılarının araştırılması oldukça yavaş ilerlemiştir. Pirazoller agrokimyada, herbisit ve insektisitlerin yapısında, ilaç endüstrisinde ise antipiretik ve antiinflamatuvar olarak yaygın bir uygulama alanına sahiptir (Boyer, 1961). Ayrıca pirazol yapısı içeren biyolojik olarak büyük bir öneme sahip bazı ilaç yapıları, Zaleplon (1) (Sonat ve Starnoc marka isimleri adı altında pazarlanan), Zoniporide (2), Celecoxib (3), Viagra (4) ve Acomglia (5) Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Zaleplon (1), insanlar için büyük bir şikayet sebebi olan uykusuzluk sorununu çözmek için sinir sistemine etki ederek tedavi etmek için kullanılır. Zoniparide (2), pirazol çekirdek yapısına sahip olan istenilen özellikleri ile seçici bir inhibitördür. Viagra (4), Pfizer ilaç şirketi tarafından 1998 yılında geliştirilen ve ereksiyon bozukluğunu gidermede kullanılan temel tedavi ilaçlarından biridir. Celecoxib (COX₂) inhibitörü olan Celecoxib(4) (celebrex markası) ise anti-inflamatuvar ve analjezik umut veren biyolojik ajan olarak, aktif pirazol türevlerinin başka bir örneğidir. Dahası Celecoxib (4), anti-inflamatuvar ajanlardan daha az istenmeyen yan etkiye sahiptir. Acomplia (5) (Rimonabant) ilk selektif CB₁ reseptör blokeridir ve 2009 yılına kadar anti-obezitede ilaç olarak kullanılmıştır. Daha sonra bu ilaç Avrupa İlaç Ajansı tarafından yan etkileri nedeniyle geri toplatılmıştır (Kıvrak, 2011).

Tarım ve farmasötik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Pirazol yapısı içeren çok sayıda bileşiğin analjezik, antitubercular, antipiretik, anti-HIV, antikanser, antioksidan, antiproliferatif, leishmanicidal, anti-anjiyogenik, sedatif-hiptonik gibi geniş çapta biyolojik aktivite sergiledikleri tespit edilmiştir (Boyer, 1961).

Pirazol iskeleti, doğada az bulunmasına bakılmaksızın, biyolojik ve farmakolojik alanlardaki katkıları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Pirazolac gibi *N*-süstitüe edilmiş pirazoller, steroidal olmayan anti-enflamatuvar ilaçlar (NSAID) olarak bilinir. *N*-süstitüe pirazoller ayrıca kanser hücrelerinin tedavisi için p38 mitojenle aktive

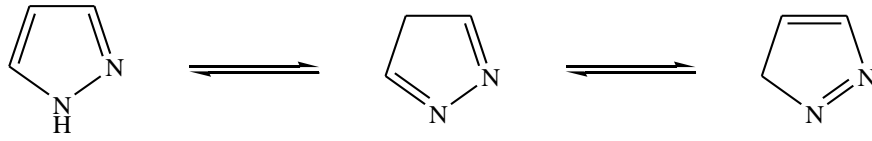
olan protein kinaz, SERM' lerin (seçici östrojen reseptör modülatörleri) inhibitörleri olarak geliştirilmiştir (Boyer,1961).



Şekil 2.1. Zaleplon (1), Zoniporide (2), Celecoxib (3), Viagra (4), Acomgia (5) ilaçlarının yapıları

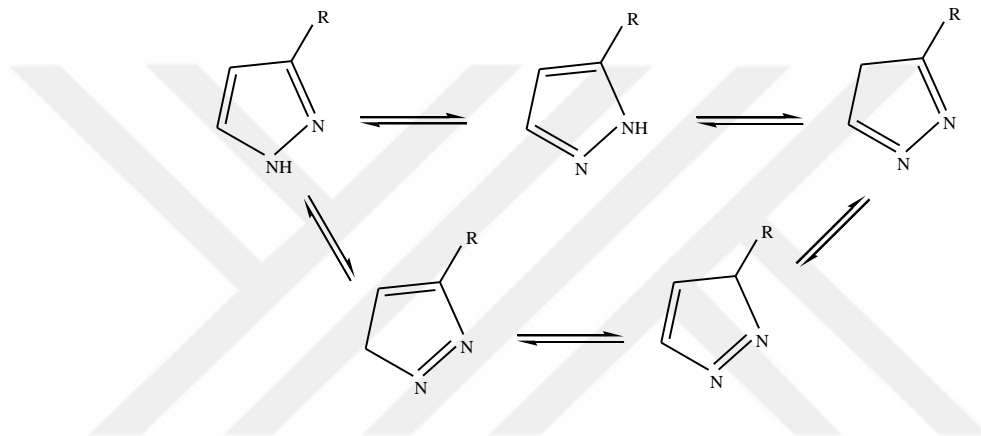
2.1.1. Tautomerlik

Pirazol halkasıyla ilgili elde edilen bilgiler benzen türevleri ile karşılaştırıldığında, pirazol halkasının da aromatik özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. O zamandan beri pirazol çalışmaları, *N*-süstitüe yapılarda mevcut olan tautomeri ve *N*-süstitüe türevlerin izomerisinden kaynaklanan yapısal problemler üzerine yoğunlaşmaya başlamıştır. *N*-süstitüe pirazol üç tautomerik formda yazılabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Süstitüe edilmemiş pirazol halkasının tautomer yapıları

Halka üzerindeki azot atomlarına komşu iki karbon atomunun farklı süstitüe gruplara-sahip olduğu pirazol türevleri için beş tautomerik yapı mümkündür (Şekil 2.3).

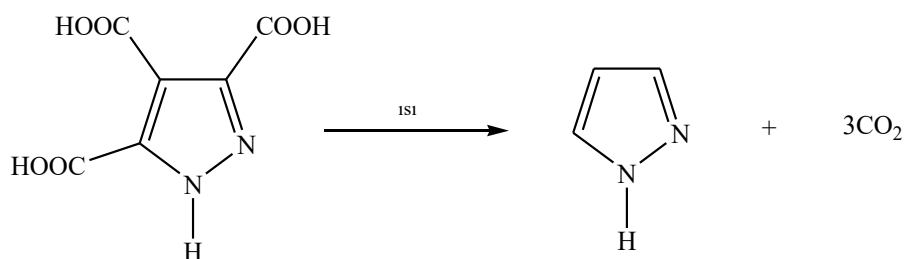


Şekil 2.3. Süstitüe pirazol halkasının beş tautomerik yapısı

2.1.2. Pirazollerin elde edilme reaksiyonları

2.1.2.1. Genel bilgiler ve reaksiyonları

Pirazollerin sentezi son on yılda daha erişilebilir hale geldikçe, çeşitli özelliklerinin fark edilmesinden dolayı oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. Pirazol ilk kez 1889'da Buchner tarafından pirazol-3,4,5-trikarboksilik asidin dekarboksilasyonu (Şekil 2.4.) elde edilmiştir (Boyer, 1961).

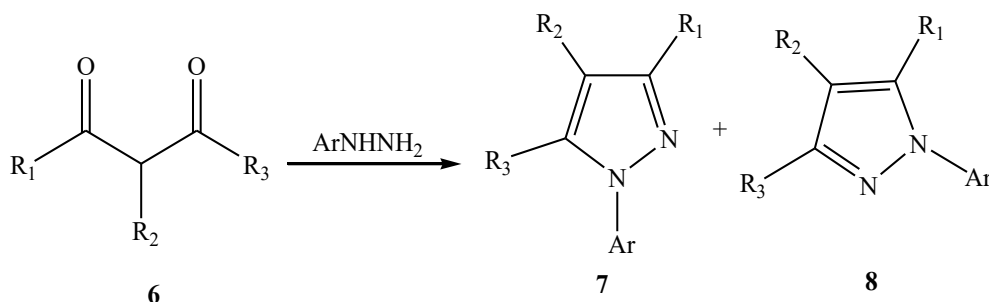


Şekil 2.4. Pirazol-3,4,5-trikarboksilik asidin dekarboksilasyonu ile ilk pirazol eldesi Pirazollerin kimyası geçmişte yoğun olarak araştırılmıştır (Boyer, 1961). Özellikle, sübstitüe pirazollerin hazırlanması için birçok yöntem geliştirilmiştir. Genel olarak pirazoller;

- i. 1,3-diketonların, hidrazinler ile tepkimesi
- ii. Alkinler ile diazo bileşiklerinin 1,3-dipolar siklo katılması
- iii. α,β -doymamış aldehytlerin ve ketonların hidrazinler ile reaksiyonu sonucu sentezlenir.

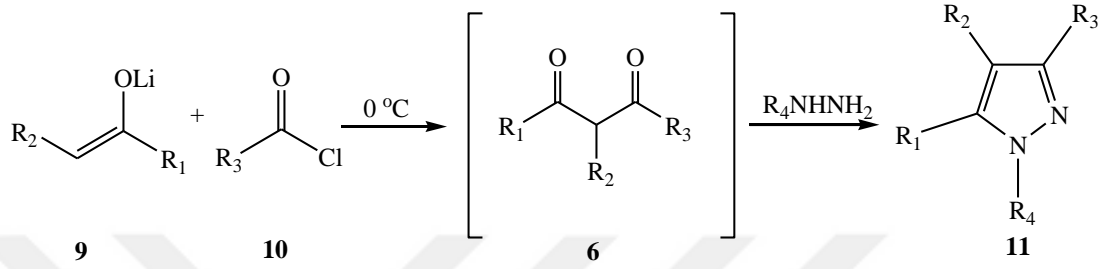
2.1.2.2. 1,3-diketonlar ve hidrazinlerden pirazol sentezi

Pirazol sentezi için ilk sentetik yöntem 1883 yılında Knorr tarafından gerçekleştirilmiştir. 1,3-dikarbonil bileşiklerin 6 arilhidrazinlerle reaksiyonu sonucu pirazol türevleri 7 ve 8 elde edilmiştir (Şekil 2.5). Simetrik veya asimetrik 1,3-diketonların, hidrazin veya aril hidrazinlerle katalizörlerin varlığında genellikle iki regioizomerden oluşan bir karışım oluştuğu gözlenmiştir. Pirazol izomerlerinin verimleri genellikle reaksiyon koşullarına bağlıdır.



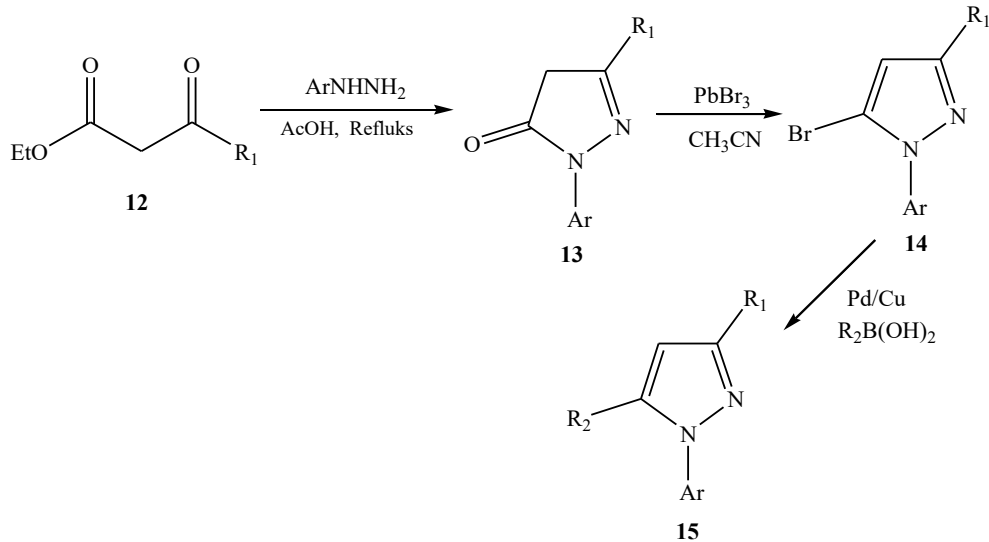
Şekil 2.5. 1,3-diketonlar ve arilhidrazinler arasındaki reaksiyon ile pirazollerin eldesi

1,3-dikarbonil bileşiklerinden başlayarak pirazol türevlerinin sentezi için birçok sentetik yol rapor edilmiştir. Son yıllarda, enolatlar **9** ve asit klorürler **10** tepkimesi sonucunda 1,3-disüstitüe pirazollerin tek basamaklı sentezi elde edilmiştir. Reaksiyon sonucunda **6** numaralı 1,3-dikarbonil ara ürününden **11** numaralı pirazol bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.6).



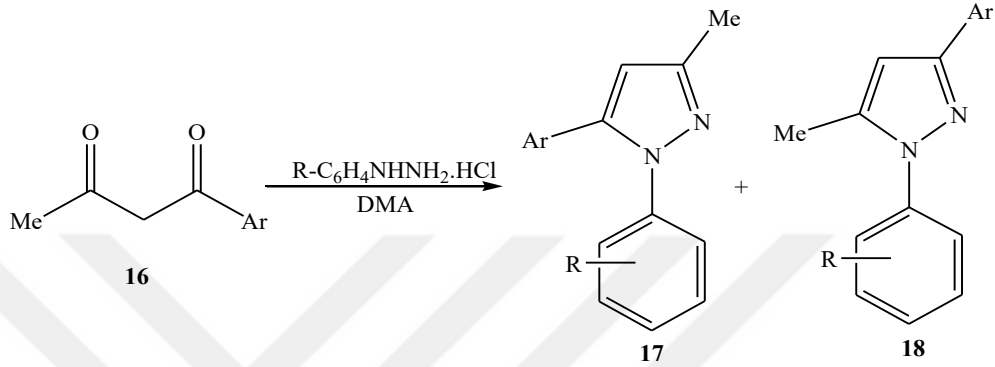
Şekil 2.6. Enolatlar ve asit klorürlerden başlayarak pirazollerin eldesi

Wang 1,3-diketonlarla ilgili, β -ketoesterler **12**'den başlayarak 1,3,5-trisüstitüe pirazollerin eldesi için yeni bir yöntem geliştirmiştir (Şekil 2.7). Reaksiyonda ilk önce arilpirazolonlar **13**, bunun ardından PBr₃ katalizörlüğünde, alkinler ve vinil kalay 5-bromopirazol **14** ve daha sonra paladyum katalizörlüğünde arilboronik asitlerin çapraz bağlanmasıyla pirazoller **15** elde edilmiştir.



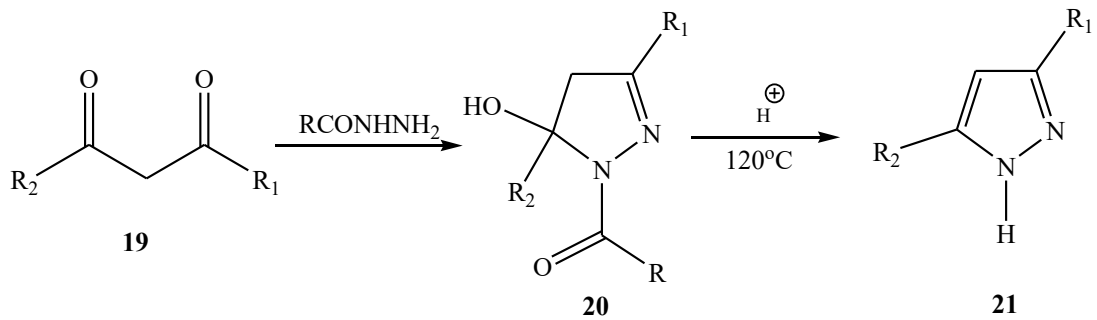
Şekil 2.7. β - ketoesterlerden başlayarak pirazol eldesi

Arilhidrazinler ve 1,3-diketonlar arasındaki siklo-kondenzasyon reaksiyonları için genellikle alkoller veya asetik asit gibi polar ve protik çözücüler kullanılmıştır. Bununla birlikte, 1-arilbütan-1,3-dionlar **16**, *N,N*-dimetilasetamid (DMA) içinde arilhidrazin, hidroklorürler ile reaksiyona girdiğinde, yüksek seçicilikle pirazol türevleri **17** ve **18** elde edilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. 1,3-diketonların DMA'da arilhidrazin hidroklorürlerle reaksiyona girmesiyle pirazollerin eldesi

Açilhidrazinler 1,3-diketonlar **19**'un reaksiyonuyla, sadece 4,5-dihidro-5-hidroksipirazol türevleri **20** ürettiğini belirtmek yanlıştır. Karşılık gelen pirazol türevleri **21**, 120 °C'de ve sülfürik asit varlığında deaçilasyonundan sonra elde edilmiştir (Şekil 2.9).

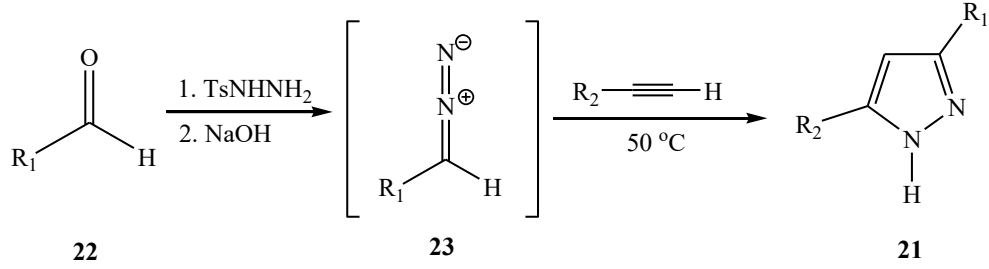


Şekil 2.9. 4,5-dihidro-5-hidroksipirazollerden pirazol eldesi

2.1.2.3. Alkenler ile diazollerin 1,3-dipolar halkalaşma ile pirazol eldesi

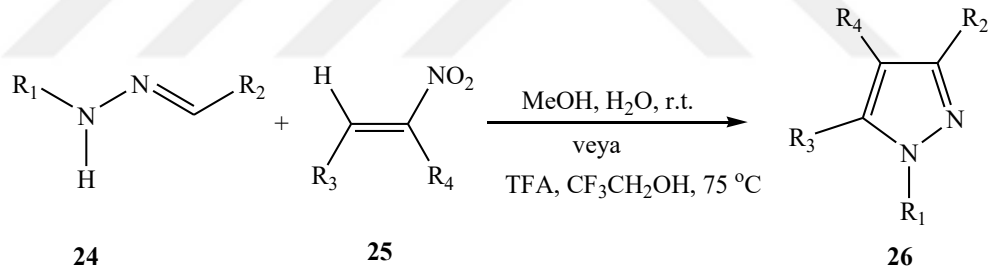
Alkinler, diazo bileşikleri ile [3 + 2] siklokatalıma yoluyla pirazollerini vermek üzere reaksiyona girer. Aggarwal, alkinlere tek basamakta 1,3-dipolar siklokatalıma sonucu

3,5-di-sübstitüe pirazollerini oluşturmıştır (Şekil 2.10). Diazo bileşikleri **23**, aldehitlerle **22** sodyum hidroksit ve tosilhidrazonların muamelesi sonucu elde edilmiştir; bu, daha sonra pirazol türevleri **21** üretmek üzere ısıyla birlikte alkinler ile siklokattılmaya maruz bırakılmıştır.



Şekil 2.10. 1,3-dipolar siklokasyon ile pirazollerin eldesi

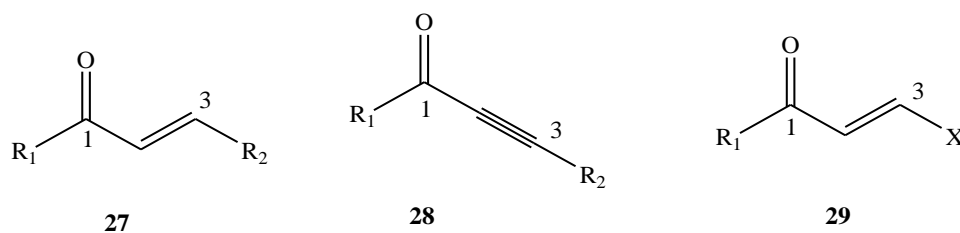
Reaksiyon *N*-monosübstitüe hidrazonlar **24** ve nitroolefinler **25** arasında gerçekleştirildiğinde, orta veya iyi verimlerle 1,3,4,5-tetrasübstitüe pirazoller **26** elde edilmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Pirazollerin hidrazonlardan ve nitroolefinlerden eldesi

2.1.2.4. Hidrazinlerin α , β -doymamış aldehitler ve ketonlarla tepkimesinden pirazollerin eldesi

Pirazollerin sentezi için bir başka yöntem, uygun bir hidrazinin 1 ve 3 konumunda iki elektrofilik karbona sahip bir karbonil bileşiği ile siklocondensasyonudur. Bu tür karbonil bileşiklerinin **27**, **28**, **29** örnekleri Şekil 2.12’de verilmiştir. Önemli olarak, hidrazinler bir iki dişli nükleofil gibi davranır ve bu α , β -doymamış aldehitler veya ketonlarla reaksiyona girer.

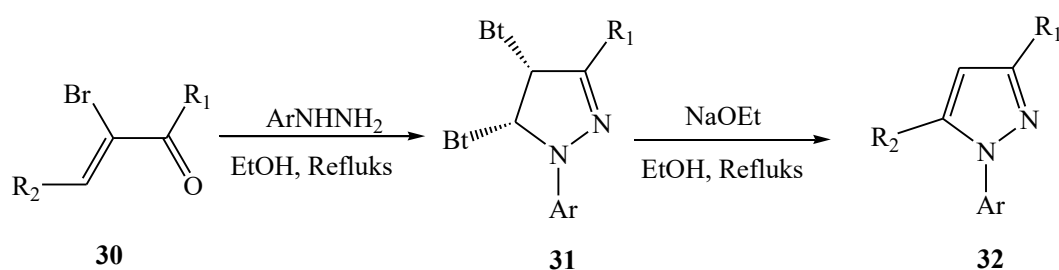


Şekil 2.12. α, β -doymamış karbonil bileşikleri örnekleri

Katritzky, α -benzotriazolil- α, β -doymamış ketonlar **30** ve hidrazinlerin (Şekil 2.13) reaksiyonu ile 1,3,5-tri-sübstitüe pirazoller **32** sentezlemiştir. Reaksiyon sırasında pirazolinler **31** elde edilmiş ve daha sonra benzotriazolil grubunun sodyum etoksit ile ayrılmasıyla pirazoller **32** elde edilmiştir.

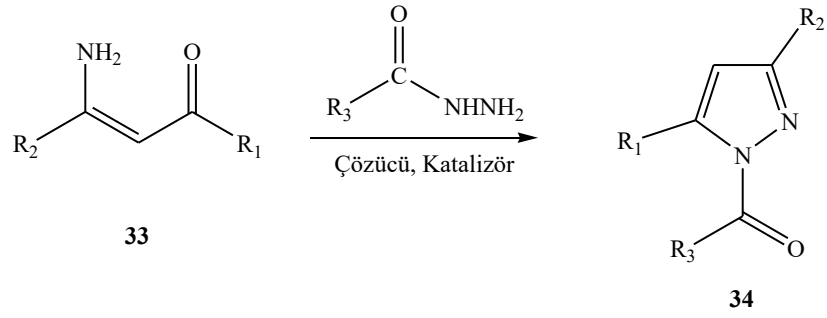
33 gibi β -Aminoenonlar, aynı zamanda, Şekil 2.14'te gösterildiği gibi, 1,3,5-tri-sübstitüe pirazol türevleri **34** elde etmek üzere, alkil-, asetil- ve metoksikarbonil hidrazinle ve ayrıca semikarbazid ile reaksiyona sokulmuşlardır.

Öte yandan, kalkonlar **35** gibi α, β -doymamış bileşiklerin hidrojen peroksit ile reaksiyonu epoksitleri **36** vermiştir. Daha sonra hidrazin hidrat ilavesi, kararsız pirazolin ara ürünü **37** oluşturmakta ve devamında dehidrasyon ile 3,5-di-sübstitüe pirazol **38**'i veren ürün elde edilmiştir (Şekil 2.15). Silva ve arkadaşları, diazometan ile kalkonların yükseltgenme tepkimesi sonucunda ortaya çıkan pirazolin ara ürünü üzerinden pirazol oluşturulduğunu bildirmiştir.

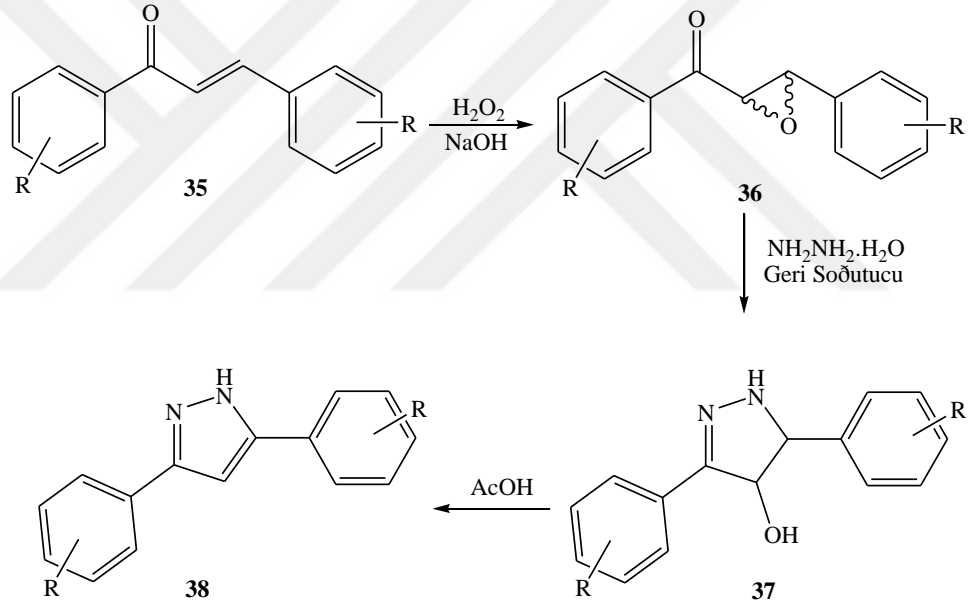


Bt = Benzotriazol

Şekil 2.13. Pirazollerin α, β -doymamış ketonlar ve hidrazinlerden eldesi

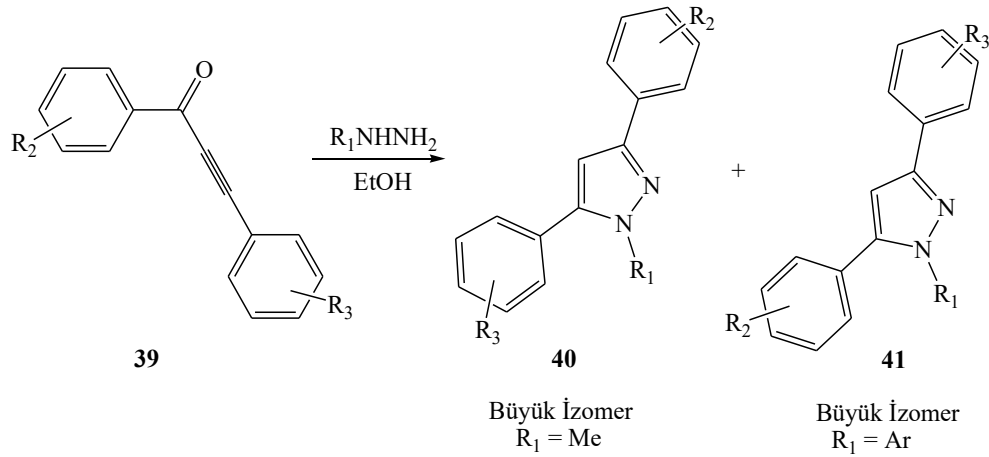


Şekil 2.14. Pirazollerin β -aminoenler hidrazinlerden eldesi



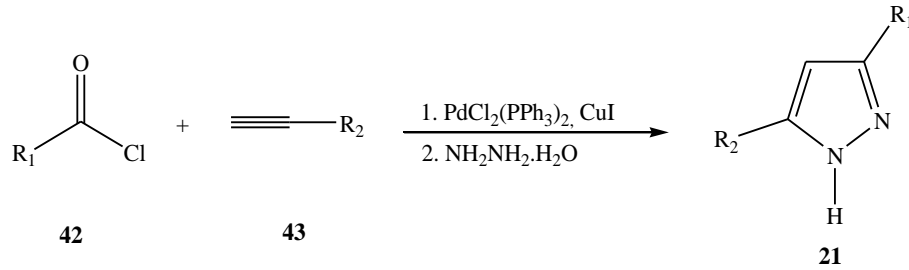
Şekil 2.15. Kalkonlardan pirazol eldesi

Hidrazinlerin alkinik aldehitler ve ketonlar (alkinaller ve alkinonlar) ile reaksiyonlarıyla da pirazol türevleri üretilmiştir. Örneğin, propargil ketonlar **39** ve metil veya aril süstitüe hidrazinler arasındaki reaksiyonlar, pirazol izomerleri **40** ve **41** oluşturmuştur (Şekil 2.16). Özellikle, reaksiyonun regioseçiciliği, hidrazin süstitüsyon kimliğine bağlıdır. Örneğin, metil süstitüe hidrazinler büyük ürünler olarak pirazoller **40**'ı oluştururken, aril süstitüe hidrazinler önemli ürünler olarak pirazoller **41** vermiştir.



Şekil 2.16. Alkinon ve hidrazinlerden pirazol eldesi

3,5-disüstitüe pirazoller **21**, bir açıl klorür **42** ve uç alkinlerden **43** tek basamakta siklokondenzasyon kenetlenmesi sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.17). Sonogashira çapraz bağlama reaksiyonuyla ilk olarak alkinon elde etmiş paladyum metalinin varlığında ara madde ve daha sonra hidrazin eklenmesiyle pirazol türevlerini **21** sentezlemiştir. Bununla birlikte, reaksiyon *N*-süstitüe pirazollerin hazırlanmasına olanak vermemiştir (Kıvrak, 2011).



Şekil 2.17. Uç alkinlerden tek basamakta pirazol eldesi

2.2. Schiff Bazları

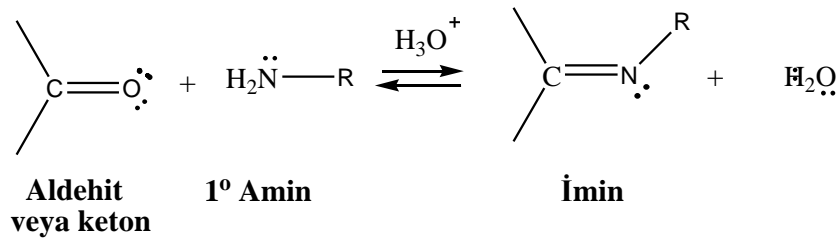
2.2.1. Schiff bazları ve özellikleri

Azometinler genellikle Schiff bazları olarak bilinirler ve ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir (Rocha ve ark., 2017). Schiff bazı bileşikleri, karbonil grubunun (aldehit veya keton) imin grubu ile yer değiştirdiği kondenzasyon tepkimeleridir (Purtas ve ark., 2017; Rocha ve ark., 2017). Bu bileşiklerin ortak yapısal özelliği genel formül RCH=N-R_1 olan azometin fonksiyonel grubuna sahip

olmalarıdır, R ve R₁; alkil, aril, sikloalkil veya heterosiklik gruplardır. Schiff bazları (benziliden anilinler), koordinasyon kimyası, tıbbi kimya ve biyokimyada yaygın olarak kullanılırlar, bu nedenle moleküler ve kristal yapıları üzerinde deneysel ve teorik çalışmalar büyük ilgi çekmektedir. Schiff bazları, çok yönlü organik sentetik ara ürünler olmaları nedeniyle, tıbbi ve farmasötik alanlarda önem kazanmışlardır ve anti-tüberküloz, anti-kanser, anti-konvülsan, anti-fungal, anti-bakteriyel, anti-malarial, anti-ploriferatif, anti-inflammatuar, anti-viral ve anti-piretik özellikler de dahil olmak üzere geniş bir biyolojik faaliyet yelpazesi gösterirler (Malladi ve ark., 2013; Rocha ve ark., 2017). Ayrıca farklı metal iyonlarına karşı güçlü koordinasyon kabiliyetine sahiptirler. Farklı metal iyonlarına yönelik koordinasyon yeteneği Schiff bazı ligandları ile ilgili yoğun bir çalışma alanı oluşturmuştur ve bu ligandların çok sayıda geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapısal özellikleri araştırılmıştır (Purtas ve ark., 2017). Ayrıca, imin veya azometin grubu çeşitli doğal, doğal olarak türetilmiş ve doğal olmayan bileşiklerde bulunur ve -C=N- grubunun biyolojik aktivite için kritik öneme sahip olduğu kanıtlanmıştır. Schiff bazları aynı zamanda korozyon inhibitörleri, katalizör taşıyıcıları, termo-kararlı malzemeler ve biyolojik sistemde boyarmadde ve pigmentler gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Rocha ve ark., 2017).

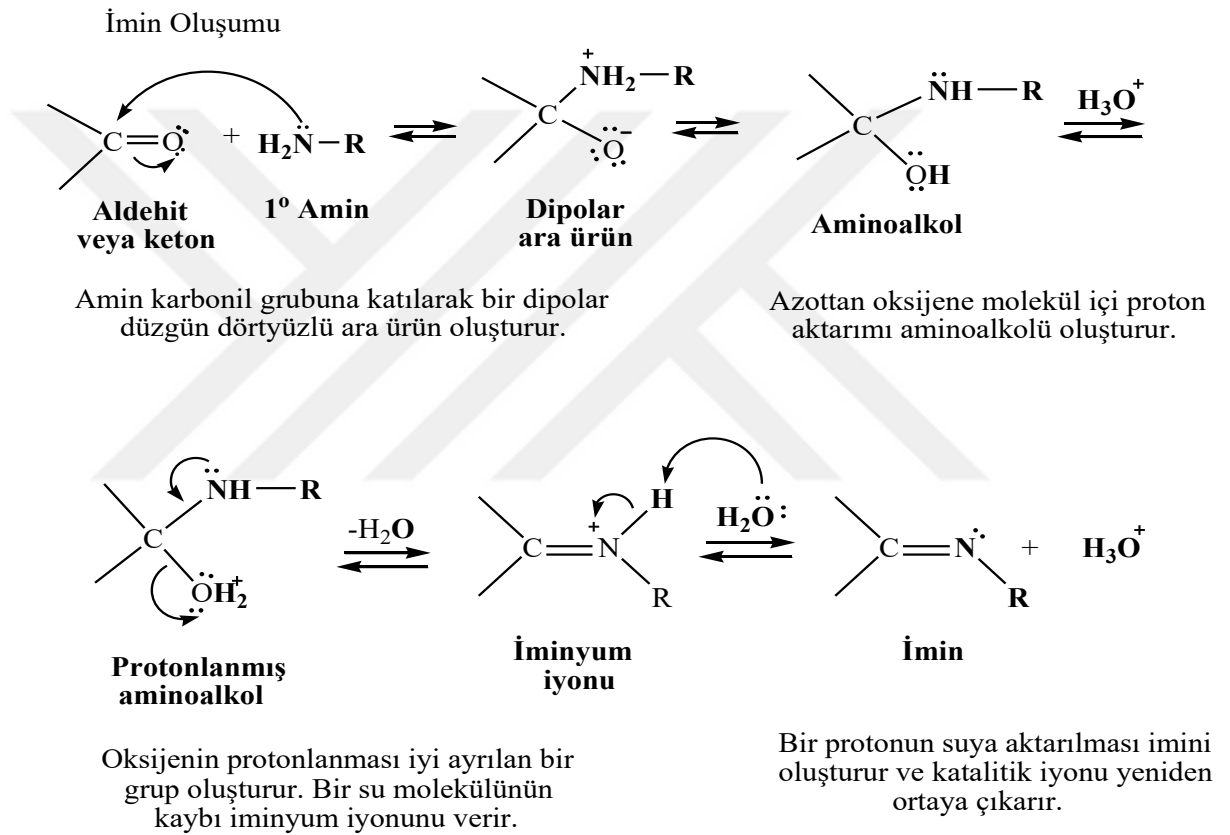
2.2.2. Schiff bazlarının elde edilmesi

Aldehitler ve ketonlar birincil aminlerle (RNH₂) tepkime vererek iminler (RCH=NR veya R₂C=NR) diye adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bileşikler (Şekil 2.18) oluştururlar. Tepkime asitle katalizlenir ve ürün (*E*) ve (*Z*) izomerlerinin bir karışımı olarak oluşabilir.



Şekil 2.18. Schiff bazının elde edilmesi

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'de yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğunu anlayabiliriz. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH₂⁺ grubu) çevirir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Schiff bazı oluşum mekanizması

Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyonu derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış amino alkol derişimi azalır. pH 4 ve pH 5 arasındaki bir pH ise en uygun olanıdır. İmin oluşumu, birçok biyokimyasal tepkimede de meydana gelir, çünkü enzimler, genellikle bir aldehit veya keton ile olan tepkimelerde -NH₂ gruplarını kullanırlar (Solomon, 2002).

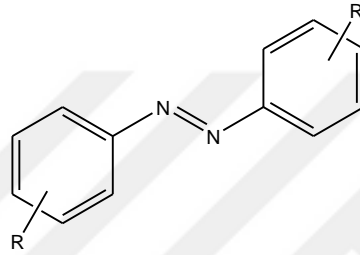
2.3. Azo Boyarmaddeler ve Kullanım Alanları

Azo boyarmaddeleri (Şekil 2.20) iyi bilinen önemli bileşiklerdir ve sadece boyama için değil aynı zamanda yüksek teknoloji uygulamaları için de kullanılmaktadır (Bradar ve ark., 2016). Azo benzenler tekstil boyama, deri boyama, plastik ve polimer renklendirmesi, biyolojik ve tıbbi çalışmalar gibi gelişmiş çok yönlü uygulama alanına sahiptirler. Sentezlerinin basit olmasından dolayı boya endüstrisinin üretim hacmine büyük katkıda bulunurlar. Ayrıca asetamido ve ester kısımları ışık haslıkları, renk mukavemeti ve parlak renk tonlarının yanı sıra fotostabilite özelliklerinin de artırılmasına yardımcı olmaktadır (Desmukh ve Sekar, 2014). Azo bileşikleri mükemmel termal ve optik özelliklere sahiptir ve bunlar optik kayıt cihazlarında, moleküler anahtarlarda, fotovoltaiik cihazlarda ve biyomateryallerin yapısal kontrolörleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Mondal ve ark., 2017a).

Azo boyarmaddeleri dikkate değer biyolojik aktiviteler sergiler ve antibiyotik, antifungal, anti-HIV ve tüberkülostatik (Mondal ve ark., 2017a) aktiviteleri nedeniyle tıbbi kimyada çok büyük öneme sahiptirler. Metal kompleksleri, DNA ile etkileşime girme eğilimleri nedeniyle önemli bir biyolojik bileşikler sınıfını oluşturur. Bu bileşiklerde genetik düzenlenme, DNA spesifik yapılarının ve etkileşimlerinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çinko kompleksleri anti-mikrobiyal, anti-inflamatuar, anti-diyabetik ve anti-tümör aktiviteleri nedeniyle çeşitli ilaç uygulamalarında kullanılmıştır (Mondal ve ark., 2017b).

Aromatik azo boyarmaddeleri (Şekil 3.18), ana yapısı iki fenil halkasını birleştiren bir azo grubunun (-N=N-) varlığı olan çok çeşitli bileşikler kapsar (Ph-N=N-Ph). Fenil halkalarının farklı pozisyonlarda elektron verici veya elektron alıcı grupların bağlanması, bu bileşiklerin emilim ve emisyon bantlarını görünür bölgeye kaydırır. Bu etki büyük ölçüde çözücüye bağlıdır. Azo bileşikleri, çözücülerin özelliklerinden ve sıcaklık değişimlerinden etkilenebilirler. Azo ligantları, modern koordinasyon kimyasının en önemli bileşiklerindedir. Yeni ligantların bulunması belki de benzersiz özelliklere ve yeni reaktiviteye sahip metal komplekslerinin gelişiminde önemli bir adımdır (Balachander ve Manimekalai, 2016). Organik boyarmaddeler, bir molekül içinde amino, alkilamino, dialkilamino, hidroksi, alkoksi ve nitro grubu

gibi yardımcı maddelere (oksokrom ya da kromofor gruplar) sahip olduklarından genellikle katıdır. Bu oksokromlar molekülün polaritesini artırıp moleküller arası etkileşimi güçlendirirler. Bradar ve arkadaşları, katı hal floresans boyarmaddeleri üzerine yaptıkları çalışmalarda birkaç kumarin ve perflorofenazinin (dialkilamino) sıvı olduğunu bulmuşlardır. Bu sonuçlar, Bradar ve arkadaşlarını yeni sıvı azo boyarmaddelerini bulmak için motive etmiştir. 2-etil, 2,6-dimetil ve 2,2'-dibütüilazobenzenler gibi oksokrom grup içermeyen bazı azo boyarmaddeleri sıvıdır (Bradar ve ark., 2016).



Şekil 2.20. Azo benzen boyarmaddeleri R: Elektron verici ve çekici gruplar

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Schiff bazının sentezinde kullanılan kimyasal maddeler; asetik asit (Merck, % 100), etilalkol (Sigma Aldrich, %99.7), susuz kalsiyum klorür (≥ 99.9), *p*-nitrobenzaldehit (Sigma Aldrich, %98), THF (Emplura, %99.0) ve saf sudur.

Saflaştırma işleminde aseton (Emplura, ≥ 99.0), benzen (Emplura, ≥ 99.5), DMF (Emparta, ≥ 99.5), etilalkol (Sigma Aldrich, %99.7), hekzan (≥ 95), kloroform (Emparta, %99.0-99.4), metilalkol (Sigma Aldrich, %99.7), THF (Emplura, %99.0) ve saf su kullanılmıştır.

Spektroskopi yönteminde kullanılan kimyasal maddeler; etilalkol (Sigma Aldrich, %99.7), DMF (Emparta, ≥ 99.5), DMSO (Dimetil sülfoksit), (Sigma Aldrich, ≥ 99.9) ve kloroform (Emparta, %99.0-99.4)' dur.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Elementel (C, H ve N) analizleri Leco-CHNS-932 (ABD) element analiz cihazı üzerinden gerçekleştirilmiştir.

UV-vis spektrumları 600-190 nm aralığında Thermo Scientific Genesys 10s UV-Vis (UK) cihazı kullanılarak elde edildi ve kloroform (apolar aprotik), etanol (polar protik), *N,N*-dimetilformamit (DMF, polar aprotik), asidik (DMF) ve bazik (DMF) ortamlarında alındı.

Kızılötesi spektrumları, 4000-400 cm^{-1} aralığında ATR kullanılarak Thermo Scientific Class 1 Lazer ürünü FTIR (ABD) üzerinden elde edildi.

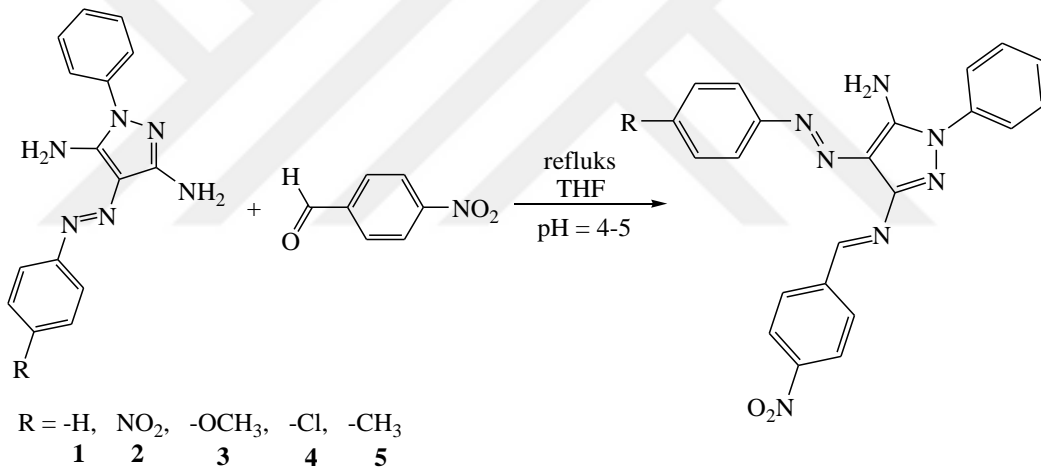
^1H -NMR 400 MHz / ^{13}C -NMR 100 MHz spektrumları, döteryumlanmış dimetilsülfoksit (DMSO- d_6) çözücüsünde Bruker (Almanya) AC 400 (400 MHz) spektrofotometre ile kaydedildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. Sentez

Başlangıç maddeleri Kastamonu Üniversitesi Organik Kimya Araştırma Laboratuva

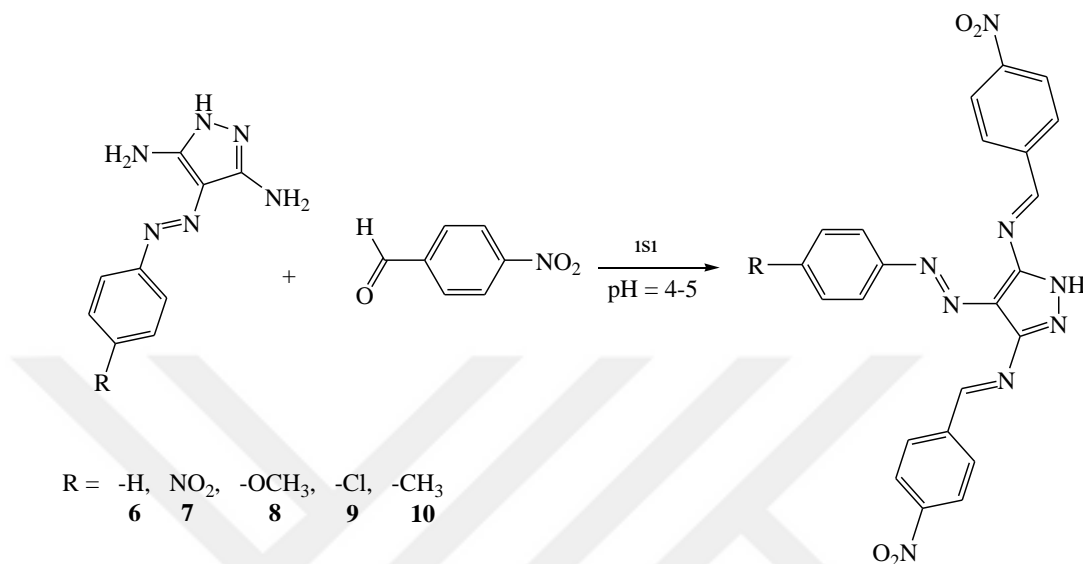
rında elde edilmiştir. Birinci aşama olarak *p*-nitrobenzaldehit ile (*E*)-1-fenil-4-(fenildiazenil)pirazol-3,5-diamin, (*E*)-4-((4-nitrofenil))diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin, (*E*)-4-((4-metoksifenil)diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin, (*E*)-4-((4-klorofenil)diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin, (*E*)-4-((*p*-tolil)diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin bileşikleri 1:1 oranında kondenzasyon tepkimesi sonucunda pH=4-5' te sırası ile 4-((*E*)-fenildiazenil)-3-(4-nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (**1**), 3-((*E*)-4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(4-nitrofenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin(**2**), 3-((*E*)-4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(4-metoksifenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin(**3**), 3-((*E*)-4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(4-klorofenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (**4**), 4-((*E*)-*p*-tolildiazenil)-3-(4-nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (**5**) bileşikleri elde edilmiştir. (Şekil 3.1). Elde edilen bileşikler, etanol-su karışımında kristallendirilerek saflaştırılmıştır.



Şekil 3.1. (*E*)-1-fenil-4-(fenildiazenil)pirazol-3,5-diamin türevlerinden Schiff bazlarının eldesi

İkinci aşamada başlangıç maddesi olarak *p*-nitrobenzaldehit ile (*E*)-4-(fenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin, (*E*)-4-((4-nitrofenil)diazenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin, (*E*)-4-((4-metoksifenil)diazenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin, (*E*)-4-((4-klorofenil)diazenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin, (*E*)-4-((*p*-tolil)diazenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin 1:2 oranında pH:4-5' te kondenzasyon tepkimesi sonucunda sırası ile 3(*E*),5(*E*)-4-((*E*)-fenildiazenil)-3,5-bis(4-nitrobenziliden)-1*H*-pirazol (**6**), 3(*E*),5(*E*)-3,5-bis(4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(4-nitrofenil)diazenil)-1*H*-pirazol(**7**), 3(*E*),5(*E*)-3,5-bis(4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(4-metoksifenil)diazenil)-1*H*-pirazol (**8**), 3(*E*),5(*E*)-3,5-bis(4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(4-

klorofenil-)diazenil)-1*H*-pirazol (9), 3(*E*),5(*E*)-4-((*E*)-(p-tollil)diazenil)-3,5-bis(4-nitrobenziliden)-1-*H*-pirazol (10) bileşikleri elde edildi (Şekil 3.2). Elde edilen bileşikler, etanol-su karışımında kristallendirilerek saflaştırılmıştır.



Şekil 3.2. (*E*)-4-(fenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin türevlerinden Schiff bazlarının eldesi

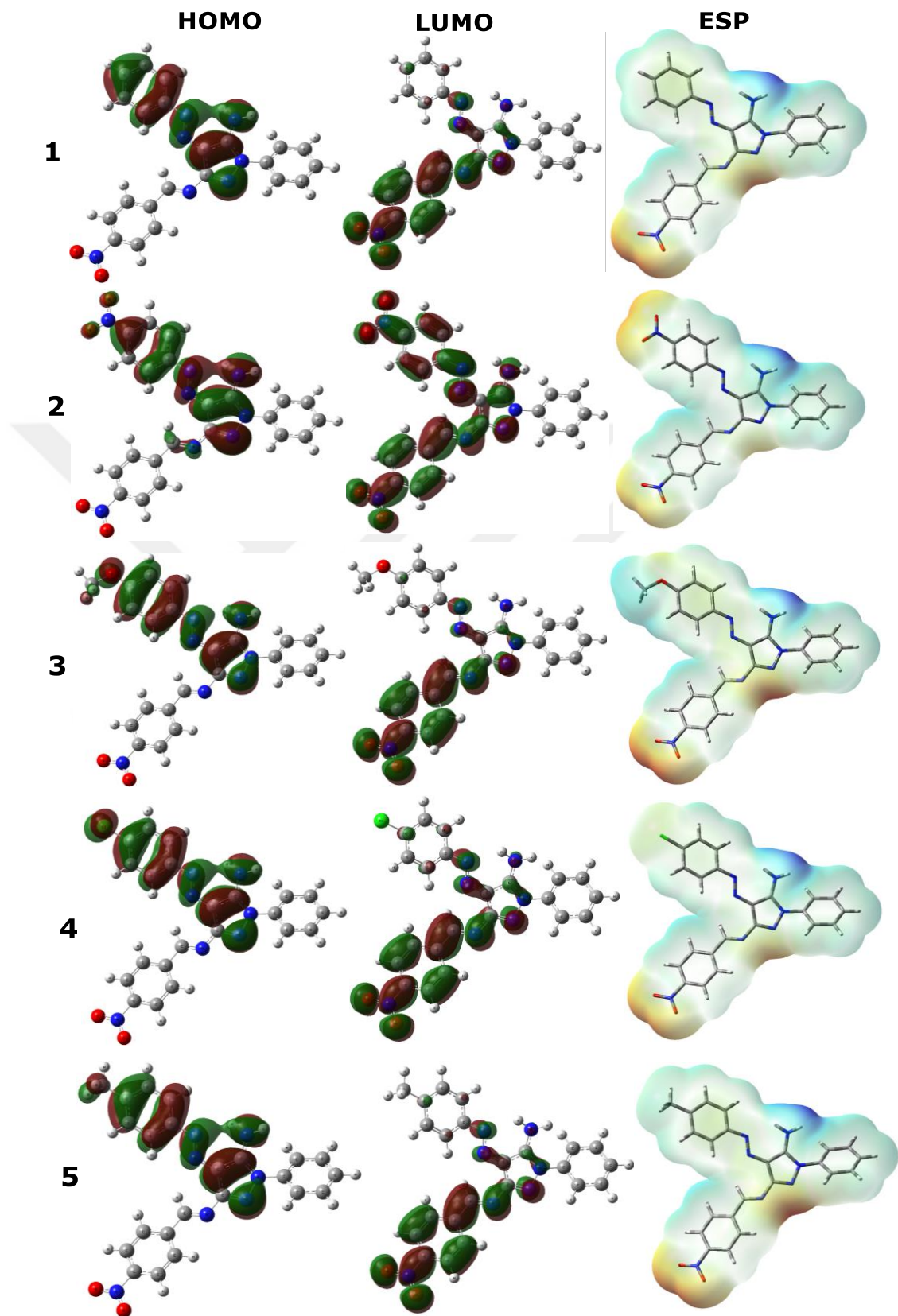
Sonuç olarak, azo ve pirazol halkası içeren amin bileşikleri ile *p*-nitrobenzaldehydin kondenzasyon tepkimesi sonucunda yeni Schiff bazlarının eldesi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen bileşiklerin yapıları UV-Vis, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar DFT hesaplamaları ile desteklenmiş ve yorumlanmıştır.

3.3. Teorik Hesaplamalar

Bileşiklerin yapısal optimizasyonu ve taban durumu geometrileri, ilk konformasyonlar üzerinde herhangi bir kısıtlama yapılmaksızın, Kohn-Sham DFT yöntemiyle, Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonları ile kombine Becke üç parametrelili hibrid fonksiyonu (B3LYP) ve cc-pvtz baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaz fazındaki bileşiklerin harmonik titreşim frekansları optimize edilmiş geometriler kullanılarak hesaplanmıştır. UV-Vis hesaplamalarının ilk adımında, bileşikler, Kloroform, DMF ve Etanol içindeki Kendinden-Tutarlı Reaksiyon Alanı (Self-Consistent Reaction Field: SCRF) yöntemi ve İletken-Polarize

Edilebilir Süreklilik Modeli (Conductor-Polarizable Continuum Model: CPCM) kullanılarak optimize edilmiştir, bundan sonra uyarılan durumlar, optimize edilmiş geometriler kullanılarak hesaplanmıştır. Mulliken yükleri, Dipol Momentleri, En yüksek Dolu Moleküler Orbital (HOMO) ve bileşiklerin En Düşük Boş Moleküler Orbital (LUMO) enerjileri hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji aralığı, kimyasal sertlik ve elektronegatiflik, sınır moleküler orbital enerji öz değerleri kullanılarak hesaplanmıştır (Vlasenko, 2017). NMR kimyasal kayması anizotropi parametreleri de aynı temelde DFT seviyesi ve baz seti ile hesaplandı. Tüm hesaplamalar, cc-pvtz temel seti ve DFT / B3LYP yöntemiyle Gaussian 09 yazılım paketi programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Moleküllerin minimum temel halindeki elektron enerjileri (LUMO), süstitüenlerin elektronegativiteleri ile orantılıdır. Yüksek derece elektronegatif $-\text{NO}_2$ ve $-\text{Cl}$ süstitüentlerine sahip 2 ve 4 nolu bileşiklerin elektronik enerjilerinin diğerlerinden daha düşük olduğu hesaplanmıştır. Süstitüe grup bağlı olmayan bileşik 1'in elektronik enerjisi ve en elektronegatif süstitüent ($-\text{Cl}$) bağlı bileşik 4'ün elektronik enerjileri sırasıyla -1382.6 ve -1842.2 au olarak tespit edilmiştir. Diğer bileşiklerin elektronik enerjileri bu değerler arasında hesaplanmıştır. Ayrıca, 2 ve 4 nolu bileşiklerin elektronegativiteleri diğerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda 3 ve 5 nolu $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{CH}_3$ süstitüe bileşiklerinin, en yüksek HOMO enerjisine ve en düşük enerji aralığı (enerji gab) ΔE 'ye sahip olduğu, böylece bu iki bileşiğin kimyasal sertliğinin, diğerlerinden daha düşük olduğu bulunmuştur (Çizelge 1). Metoksi ve metil süstitüe bileşikler (3 ve 5 nolu bileşikler), sırasıyla en düşük ve en yüksek dipol momentlere sahiptir. Bu nedenle, metoksi metilden daha yüksek elektronik yüke sahip olmasına rağmen; metoksi grubu büyük elektronegatifliği nedeniyle bileşiğin pozitif ve negatif yük merkezlerinin birbirine yaklaştırmaya zorlamıştır. Hesaplanan parametreler ve HOMO-LUMO-ESP haritaları sırasıyla Çizelge 1 ve Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. 1-5 arasındaki bileşiklerin HOMO-LUMO ve ESP haritaları

Çizelge 1. Bileşiklerin hesaplanan kimyasal reaktivite parametreleri ve dipol momentleri

Bileşik	E (au)	E_{homo} (eV)	E_{lumo} (eV)	ΔE (eV)	η (eV)	χ (eV)	μ (Debye)
1	-1382.615	-6,032	-2,960	3,072	1,536	4,496	8.49
2	-1587.194	-6,439	-3,239	3,200	1,600	4,839	10.94
3	-1497.182	-5,719	-2,919	2,800	1,400	4,319	7.58
4	-1842.247	-6,088	-3,022	3,067	1,533	4,555	8.81
5	-1421.947	-5.916	-2.934	2.982	1.491	4,425	8.49

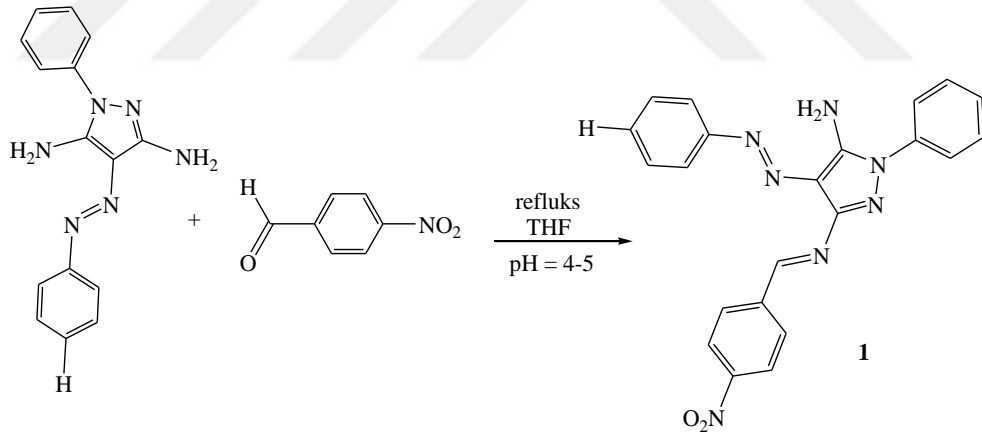
E: Enerji, $\Delta E: E_{\text{lumo}} - E_{\text{homo}}$, η : Kimyasal Sertlik, χ : Elektronegatiflik, μ : Dipol Moment

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Sentezlenen Bileşikler

4.1.1. 4-((*E*)-fenildiazenil)-3-(*p*-nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (1) eldesi

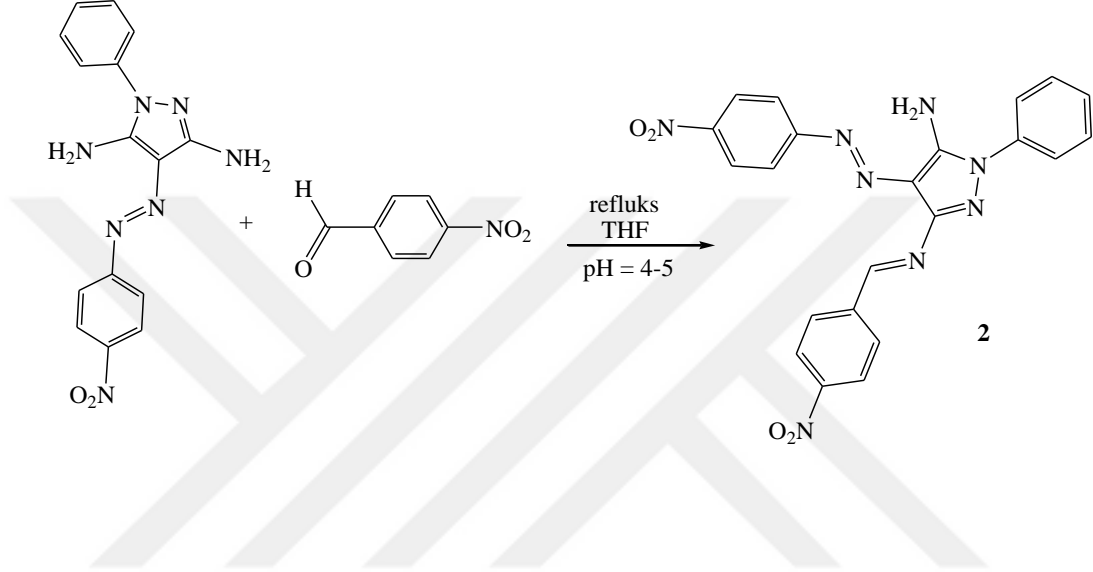
(*E*)-1-fenil-4-(fenildiazenil)pirazol-3,5-diamin (1gram, 4,95 mmol) 35 mL susuz THF içerisinde çözülmüş ve *p*-nitrobenzaldehit (1g, 4,95 mmol) bileşiğiyle 1:1 oranında tepkimeye sokularak Schiff bazı elde edilmiştir (Şekil 4.1). Çözeltiye pH=4-5 olana kadar damla damla asetik asit ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan çözelti 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen çözelti oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu ve çöktürme işlemi yapıldı. Oluşan çökelek süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülüp kurutma işlemine yapılmıştır. Oluşan 4-((*E*)-fenildiazenil)-3-(*p*-nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin bileşiği etanol-su karışımında kristallendirilerek saflaştırılmıştır. %70,6 verim elde edilmiştir. EN: 215-216 °C



Şekil 4.1. 4-((*E*)-fenildiazenil)-3-(*p*-nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (1) eldesi

4.1.2. 3-((*E*)-4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-nitrofenil) diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (2) eldesi

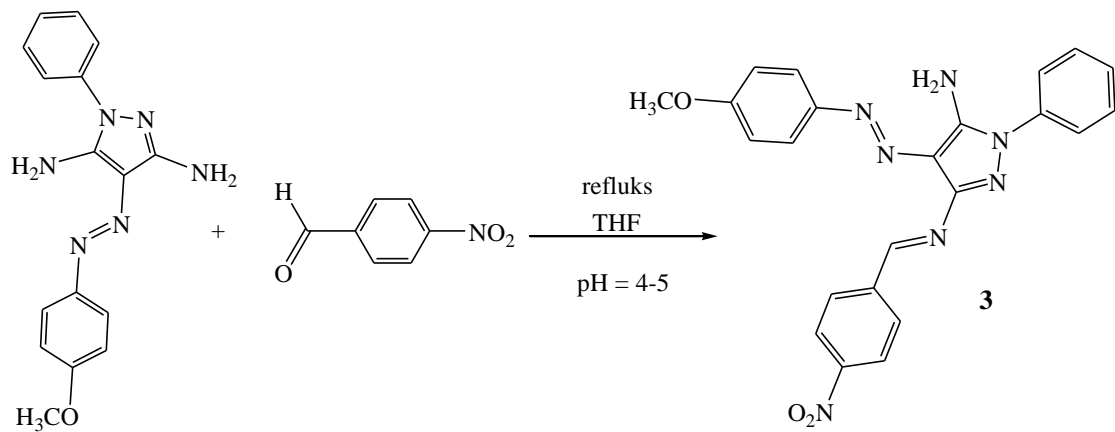
Bu bileşik, *p*-nitrobenzaldehyd (*E*)-4-((*p*-nitrofenil) diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin ile reaksiyona sokularak Bölüm 4.1.1’de verilen yöntemle benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2). %65,3 verim elde edilmiştir. EN: 249-250 °C



Şekil 4.2. 3-((*E*)-4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-nitrofenil) diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (2) eldesi

4.1.3. 3-((*E*)-4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-metoksifenil) diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (3) eldesi

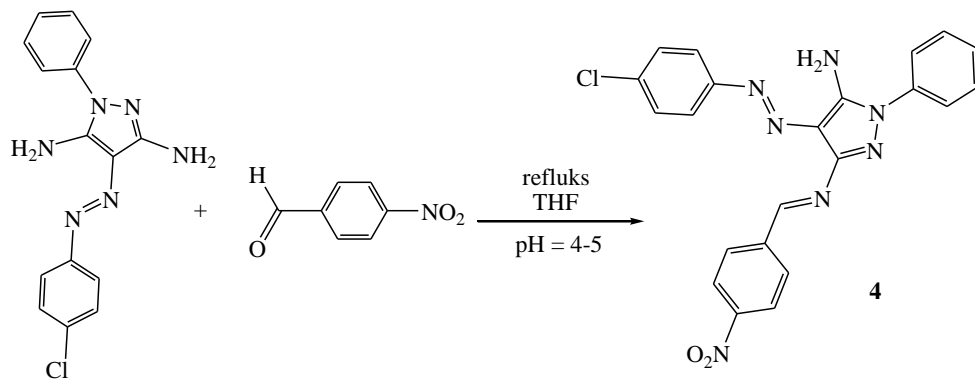
Bu bileşik, *p*-nitrobenzaldehyd (*E*)-4-((*p*-metoksifenil) diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin ile reaksiyona sokularak Bölüm 4.1.1’de verilen yöntemle benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3). %72,8 verim elde edilmiştir. EN: 199-200 °C



Şekil 4.7. 3-((*E*)-4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-metoksifenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (3) eldesi

4.1.4. 3-((*E*)-4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-klorofenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (4) eldesi

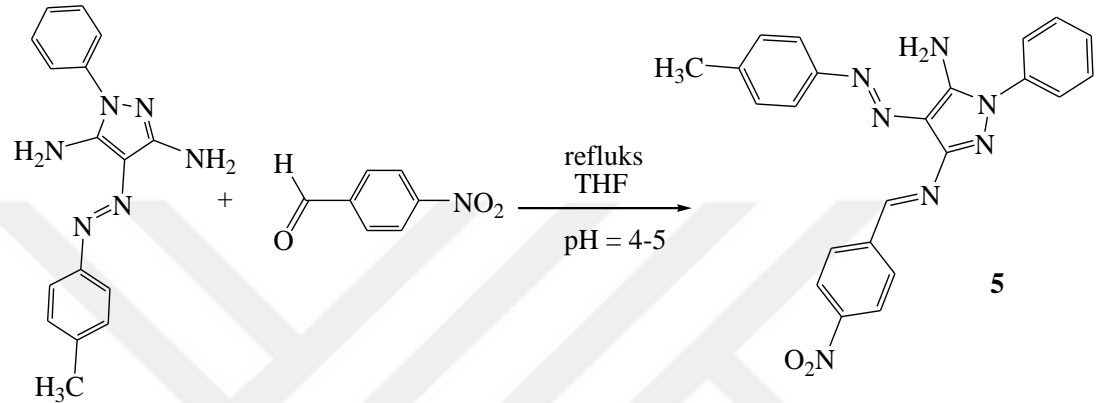
Bu bileşik, *p*-nitrobenzaldehyd ((*E*)-4-((*p*-klorofenil) diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin ile reaksiyona sokularak Bölüm 4.1.1’de verilen yönteme benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). %62,5 verim elde edilmiştir. EN: 201-203 °C



Şekil 4.4. 3-((*E*)-4-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-klorofenil)diazenil)-1-fenil-pirazol-5-amin (4) eldesi

4.1.5. 4-((*E*)-*p*-tolildiazenil)-3-(*p*-nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (5) elde si

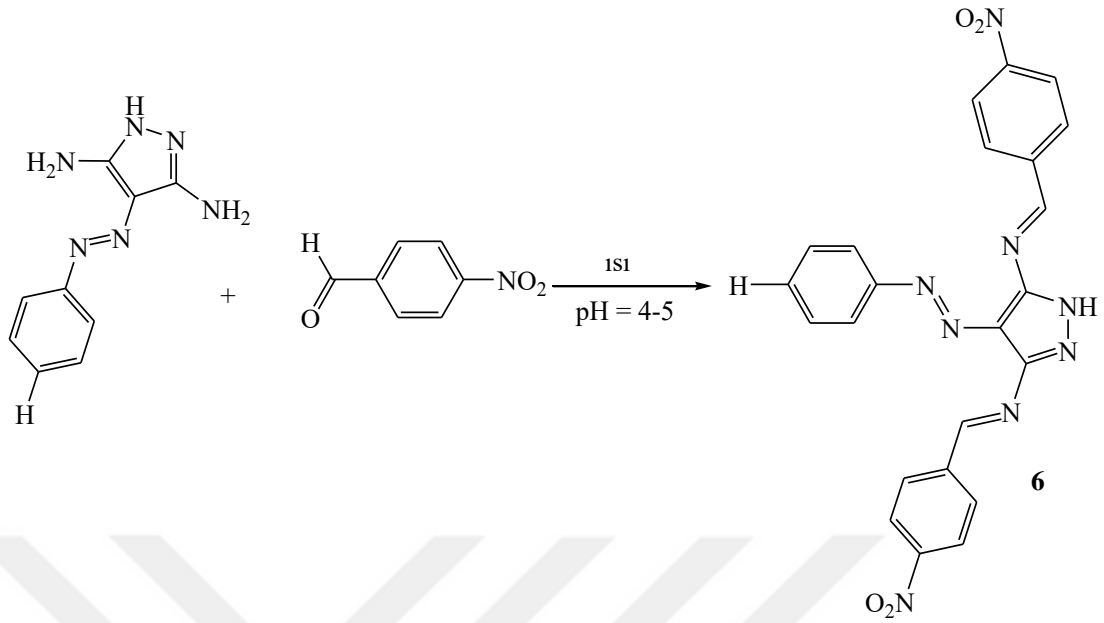
Bu bileşik, *p*-nitrobenzaldehyd ((*E*)-4-(*p*-tolil)diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin ile reaksiyona sokularak Bölüm 4.1.1’de verilen yöntemle benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5). %58,9 verim elde edilmiştir. EN: 174-175 °C



Şekil 4.5. 4-((*E*)-*p*-tolildiazenil)-3-(*p*-nitrobenziliden)-1-fenil-pirazol-5-amin (5) eldesi

4.1.6. 3(*E*),5(*E*)-4-((*E*)fenildiazenil)-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden)-1*H*-pirazol (6) eldesi

(*E*)-4-(fenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin (0,31g, 1,49 mmol) kuru THF(35 mL) içerisinde çözüldü ve *p*-nitrobenzaldehyd (0,45g, 2,98 mmol) bileşiğiyle 1:2 oranında tepkimeye sokularak Schiff bazı elde edilmiştir (Şekil 4.6). Çözeltiye pH=4-5 olana kadar damla damla asetik asit ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan çözelti 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen çözelti oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu ve çöktürme işlemi yapıldı. Oluşan çökelek süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülüp kurutma işlemine yapılmıştır. 3(*E*),5(*E*)-4-((*E*)fenildiazenil)-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden)-1*H*-pirazol bileşiği etanol-su karışımında kristallendirilerek saflaştırılmıştır. %80 verim elde edilmiştir. EN: 139-140 °C

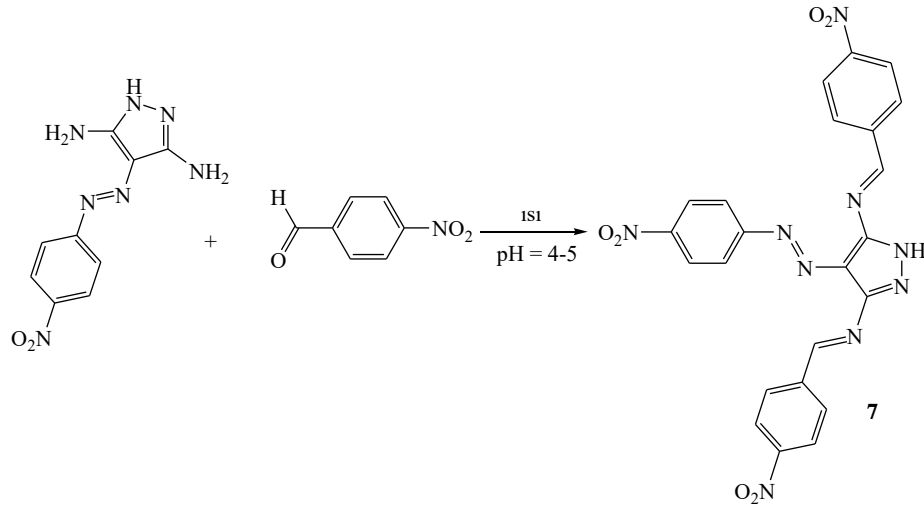


Şekil 4.6. 3(*E*),5(*E*)-4-((*E*)fenildiazenil-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden))-1*H*-pirazol (6) eldesi

4.1.7. 3(*E*),5(*E*)-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-nitrofenil)diazenil)-1*H*-pirazol (7) eldesi

Bu bileşik, *p*-nitrobenzalhid (*E*)-4-((*p*-nitrofenil)diazenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin ile reaksiyona sokularak Bölüm 4.1.6.'da verilen yönteme benzer şekilde gerçekleştiril

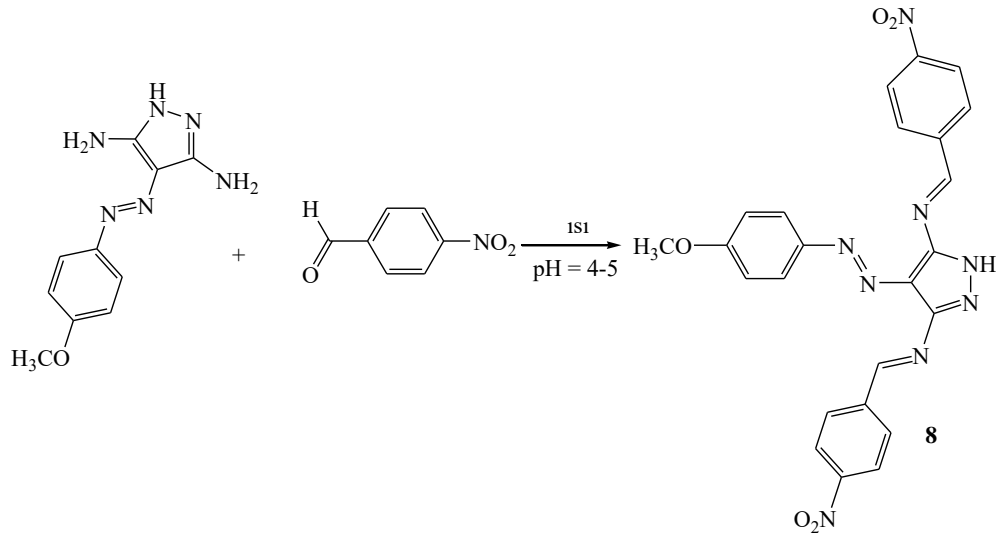
miştir (Şekil 4.7). %75,6 verim elde edilmiştir. EN: 161-163 °C



Şekil 4.7. 3(*E*),5(*E*)-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-nitrofenil) diazenil)-1*H*-pirazol (7) eldesi

4.1.8. 3(*E*),5(*E*)-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-metoksifenil) diazenil)-1*H*-pirazol (8) eldesi

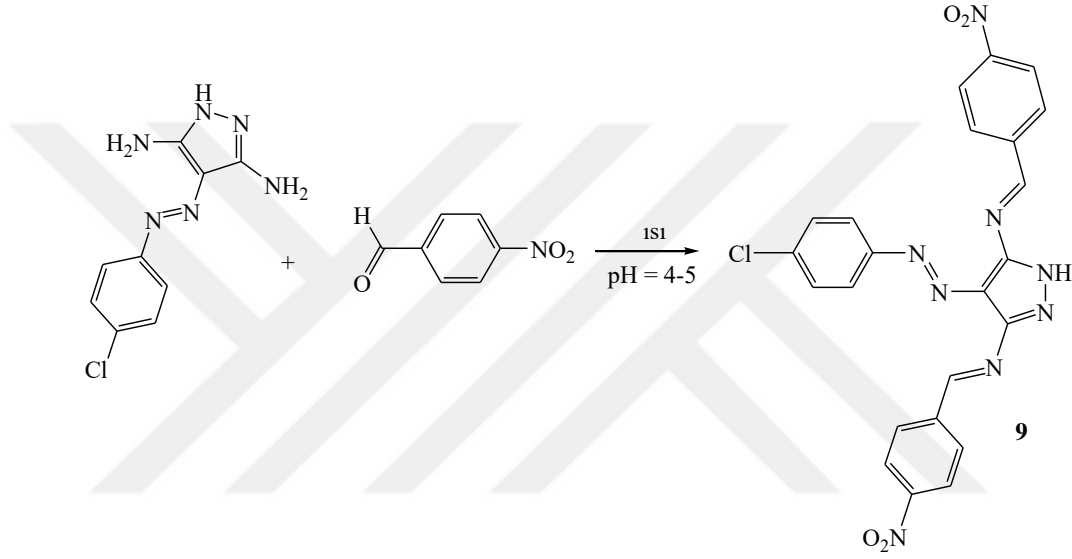
Bu bileşik, *p*-nitrobenzalhid (*E*)-4-((*p*-metoksifenil) diazenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin ile reaksiyona sokularak Bölüm 4.1.6'da verilen yönteme benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). %79,4 verim elde edilmiştir. EN: 160-165 °C



Şekil 4.8. 3(*E*),5(*E*)-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(p-metoksifenil) diazenil)-1*H*-pirazol (8) eldesi

4.1.9. 3(*E*),5(*E*)-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(*p*-klorofenil) diazenil)-1*H*-pirazol (9) eldesi

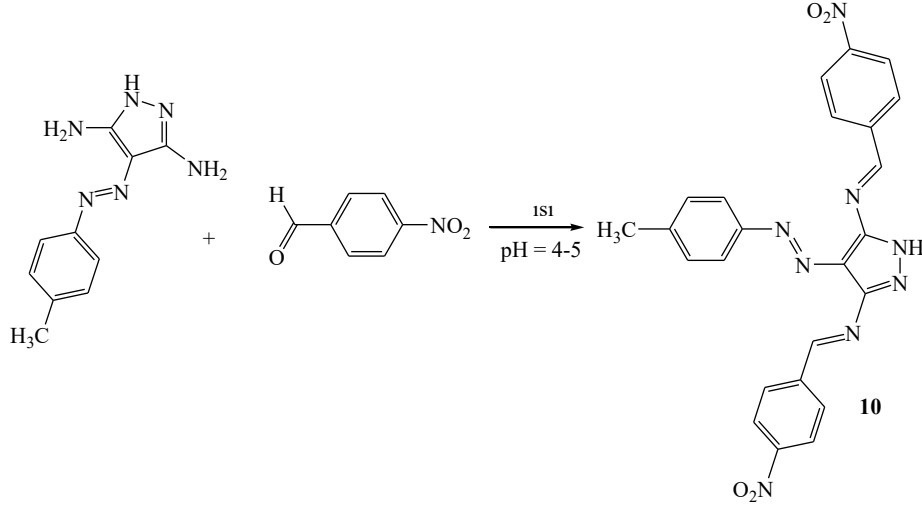
Bu bileşik, *p*-nitrobenzalhid (*E*)-4-((*p*-klorofenil) diazenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin ile reaksiyona sokularak Bölüm 4.1.6’da verilen yönteme benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). %80,6 verim elde edilmiştir. EN: 230-234 °C



Şekil 4.9. 3(*E*),5(*E*)-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden)-4-((*E*)-(*p*-klorofenil) diazenil)-1*H*-pirazol (9) eldesi

4.1.10. 3(*E*),5(*E*)-4-((*E*)-*p*-tolil diazenil)-3,5-bis(*p*-nitrobenziliden)-1*H*-pirazol (10) eldesi

Bu bileşik, *p*-nitrobenzalhid (*E*)-4-((*p*-tolil) diazenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin ile reaksiyona sokularak Bölüm 4.1.6’da verilen yönteme benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10). %86,8 verim elde edilmiştir. EN: 210-213 °C



Şekil 4.10. 3(E),5(E)-4-((E)-p-toluidiaz-enil)-3,5-bis(p-nitrobenziliden)-1H-pirazol (10) eldesi

4.2. Spektroskopi Çalışmaları

4.2.1. Ultraviyole-görünür bölge (UV-VIS) çalışmaları

Pirazol türevli Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları (300-700 nm) deneysel ve teorik olarak kloroform (apolar), etanol (polar protik) ve DMF (polar aprotik) de ayrıca deneysel olarak da DMF içerisinde pH=2 ve pH=12 de incelenmiştir. Tüm çözücülerde 1-5 bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarında literatüre (Qian, 2016) uygun $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip iki ana absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bunlar 323-441.5 nm aralığında ki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 405-578 nm'de gözlemlenen $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikler olup, piklere ait geçişler teorik veriler ile birlikte Çizelge 2'de verilmiştir.

Bileşiklerin UV-Vis spektrumunda kuvvetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin, zayıf $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini örtmesinden dolayı bu pikler omuz piki şeklinde tespit edilmiştir. Teorik hesaplamalar deneysel sonuçlarla da uyumludur. Teorik hesaplamalarda, maksimum dalga boyundaki pikler ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri) deneysel verilere göre daha uzun dalga boyunda tespit edilmiştir. DMF ve Etanol gibi çözücülerin polaritesinin artmasıyla birlikte 1-5 numaralı bileşiklerinde UV-Vis spektrumunda λ_{\max} değerlerinin çözücü ve bileşik arasındaki etkileşimlerden dolayı

batokromik kaymaya uğradığı tespit edilmiştir. Böyle bir değişim 1-5 bileşiklerinin kloroformdaki λ_{\max} 'ında gözlenmemiştir.

Ayrıca elektronegatif süstitüe grup taşıyan 2-4 nolu bileşiklerin de benzer şekilde çözücüler ile etkileşimden dolayı, absorpsiyon enerjilerinin azalırken maksimum absorpsiyon dalga boylarında uzun dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir. 1-5 nolu bileşiklerin EtOH içinde çekilen UV-Vis spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 376-433.5 nm'de; $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise omuz pikleri şeklinde 407-414 nm'de gözlenmiştir. Kloroform içerisinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin Etanol ile kıyaslandığında maksimum absorpsiyon değerlerinde belirgin bir kayma tespit edilmemiştir. DMF içerisinde, 384.5-441.5 nm'de tespit edilen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri etanol ile kıyaslandığında batokromik kaymaya uğrarken; $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise tespit edilmemiştir. Benzer sonuçlar teorik hesaplamalarda da gözlenmiştir.

1×10^{-5} M derişimde **1** numaralı bileşiğin UV-Vis Spektrumu incelendiğinde CHCl_3 içerisinde 323 nm'de ve 385 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 414 nm'de ise omuz şeklinde olmak üzere $n \rightarrow \pi^*$ geçişi tespit edilmiştir. EtOH ve DMF içerisinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sırasıyla 384 nm ve 384,5 nm'de tespit edilirken, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenememiştir. Asidik ortamda, DMF ile karşılaştırıldığında 1 nm kadar batokromik kayma gözlenirken, bazik ortam içerisinde DMF ile karşılaştırıldığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde 9,5 nm kadar hipsokromik kayma tespit edilmiştir.

2 numaralı bileşik için UV-Vis Spektrumu incelendiğinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri CHCl_3 içerisinde 405 nm'de, EtOH içerisinde 433,5 nm ve DMF içerisinde 441,5 nm'de tespit edilmiştir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri sadece EtOH içerisinde omuz şeklinde olmak üzere 444 nm'de gözlenmiştir. Asidik ortamda CHCl_3 ile karşılaştırıldığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde 4,5 nm kadar kırmızıya kayma; EtOH ve DMF ile karşılaştırıldığında ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde sırasıyla 26 nm ve 8 nm kadar hipsokromik kayma gözlenmiştir.

3 numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumu incelendiğinde CHCl_3 içerisinde 382 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$, 430 nm'de ise omuz şeklinde olmak üzere $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri tespit edilmiştir. EtOH içerisinde, 376 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$, 414 nm'de ise omuz şeklinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir. DMF içerisinde 387 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri tespit edilmiştir. Asidik ortamda sırasıyla CHCl_3 , EtOH ve DMF ile $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi karşılaştırıldığında 7,5 nm,

13,5 nm ve 2,5 nm kadar batokromik kayma gözlenmiştir. Bazik ortamda ise sırasıyla CHCl_3 ve EtOH de omuz şeklinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri karşılaştırıldığında 7 nm ve 13 nm kadar batokromik kayma gözlenmiştir.

4 numaralı bileşiğin UV-Vis Spektrumu incelendiğinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sırasıyla CHCl_3 , EtOH ve DMF' de 386 nm, 384 nm ve 392 nm'de tespit edilmiştir. Omuz şeklindeki $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise sırasıyla CHCl_3 ve EtOH' de 415 nm ve 407 nm'de tespit edilmiştir. Asidik ortamda EtOH karşılaştırıldığında 9 nm kadar hipsokromik kayma gözlenmiştir.

5 numaralı bileşiğin UV-Vis Spektrumu incelendiğinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri CHCl_3 içerisinde 381 nm, EtOH içerisinde 381 nm ve DMF içerisinde 392 nm'de tespit edilmiştir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise CHCl_3 içerisinde 412 nm'de ve EtOH içerisinde 412 nm'de gözlenmiştir. Bazik ortamda omuz pikleri CHCl_3 ve EtOH karşılaştırıldığında 2 nm kadar batokromik kayma tespit edilmiştir.

6 numaralı bileşiğin UV-Vis Spektrumu incelendiğimizde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sırasıyla CHCl_3 , EtOH ve DMF' de 362 nm, 363 nm ve 370,5 nm'de tespit edilmiştir. Bazik ortamda CHCl_3 ile karşılaştırıldığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde 14,5 nm kadar batokromik kayma gözlenmiştir.

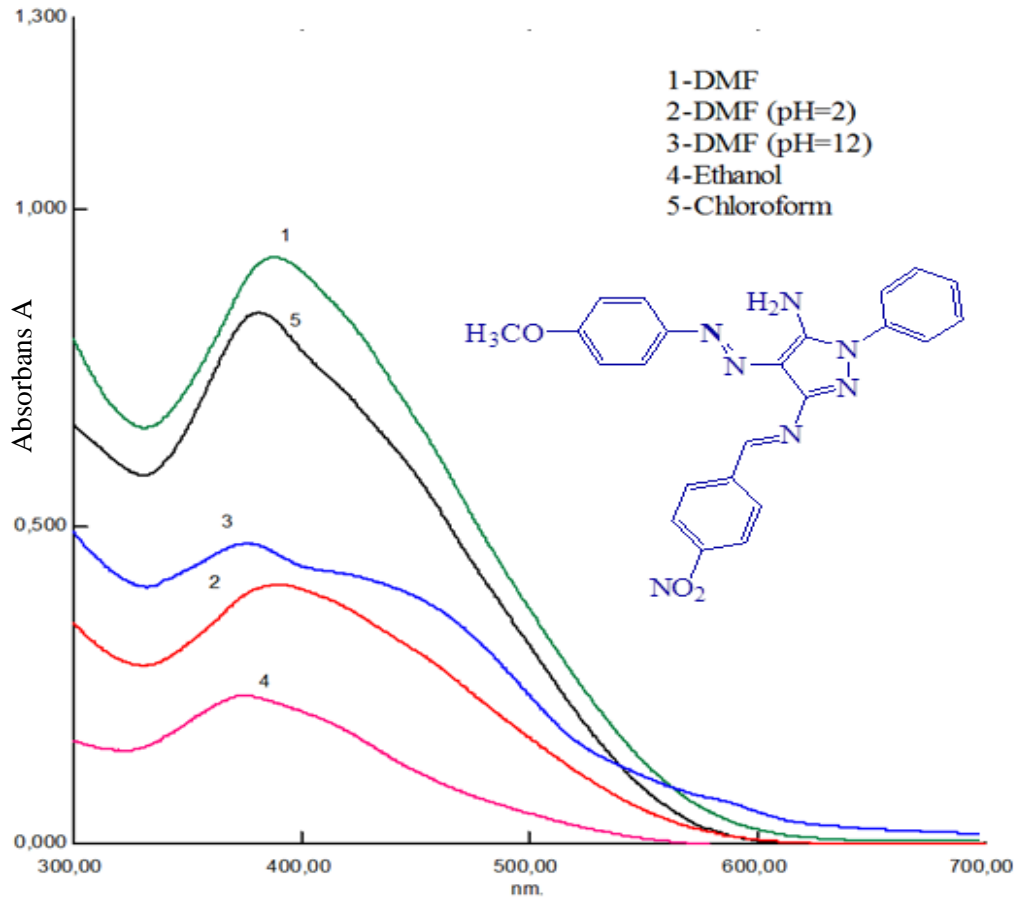
7 numaralı bileşiğin UV-Vis Spektrumu incelendiğinde CHCl_3 içerisinde 358 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 414 nm'de omuz şeklinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir. EtOH içerisinde 396,5 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 442 nm'de omuz şeklinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişi tespit edilmiştir. DMF' de ise 453 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.

8 numaralı bileşiğin UV-Vis Spektrumu incelendiğinde ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sırasıyla CHCl_3 , EtOH ve DMF' de 371 nm, 370 nm ve 377,5 nm'de tespit edilmiştir. Asidik ortamda CHCl_3 ile karşılaştırıldığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde 1 nm kadar hipsokromik kayma gözlenmiştir.

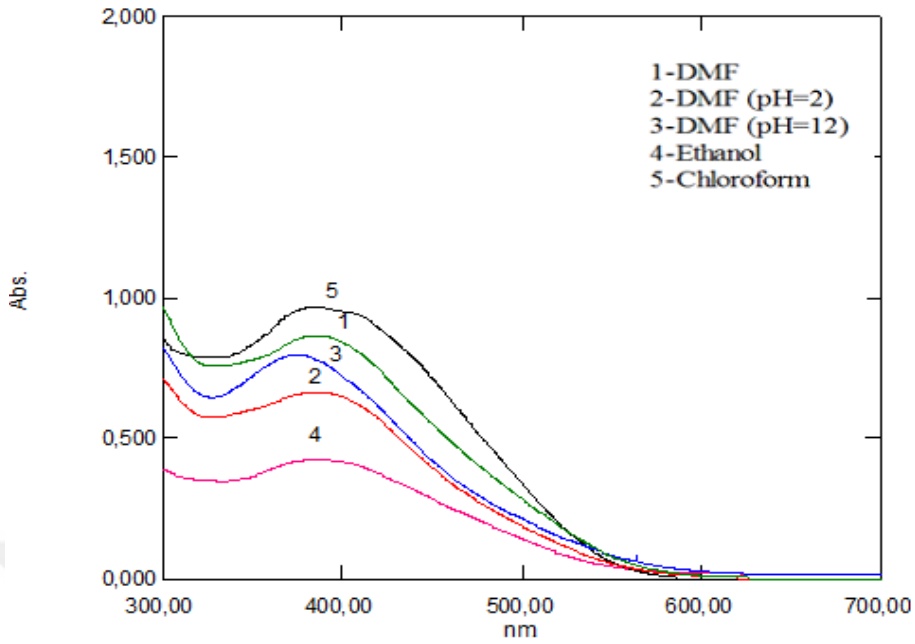
9 numaralı bileşiğin UV-Vis Spektrumu incelendiğinde CHCl_3 için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 368,5 nm'de gözlenmiştir. EtOH ve DMF için sırasıyla 365 nm ve 379 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri tespit edilmiştir. 414 nm'de CHCl_3 bileşiğinin omuz şeklinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir. Bazik ortamda CHCl_3 ile karşılaştırıldığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde 6 nm kadar batokromik kayma tespit edilmiştir.

10 numaralı bileşiğin UV-Vis Spektrumu incelendiğinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sırasıyla CHCl_3 , EtOH ve DMF'de sırasıyla 364,5 nm, 364 nm ve 372,5 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri tespit edilmiştir. Bazik DMF içerisinde 404 nm'de omuz şeklindeki $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri tespit edilmiştir.

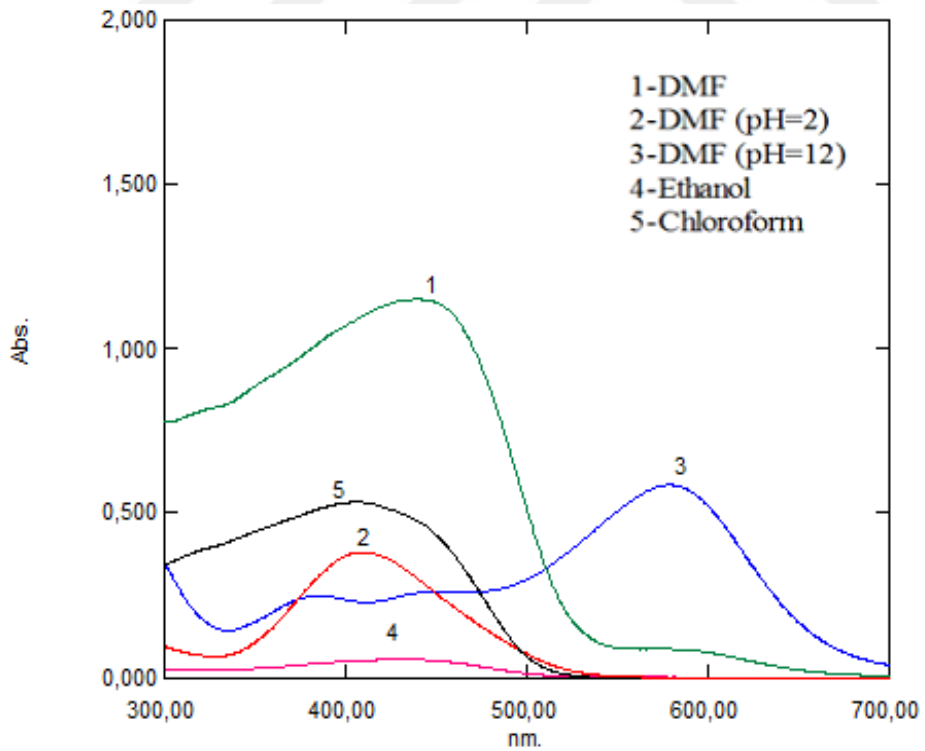
Asidik ortamda, DMF ile kıyaslandığında elektron alıcı sübstitüentler taşıyan 2 ve 4 nolu bileşikler için 17-32 nm kadar hipsokromik kayma görülürken; elektron verici sübstitüe gruplara sahip 1,3 ve 5 nolu bileşikler için ise 1-11 nm kadar batokromik kayma tespit edilmiştir. Bazik ortamda 2-5 bileşikler için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri DMF'deki kaymalara kıyasla kısa dalga boylarına doğru kaymıştır ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri uzun dalga boylarında gözlemlenmiştir. Şekil 4.11'de 3 numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumunu göstermektedir. 1,2,4 ve 5 nolu bileşiklerin UV-Vis spektrumları Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15'te verilmiştir.



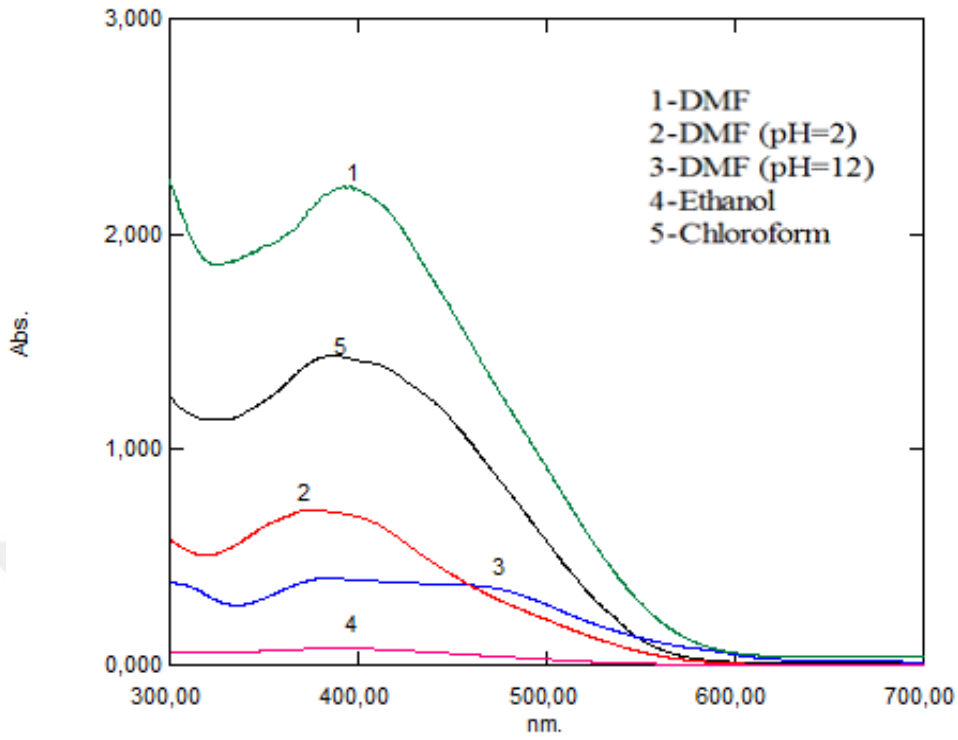
Şekil 4.11. Bileşik 3'ün Etanol, Kloroform, DMF (pH=7), DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki UV-Vis spektrumları



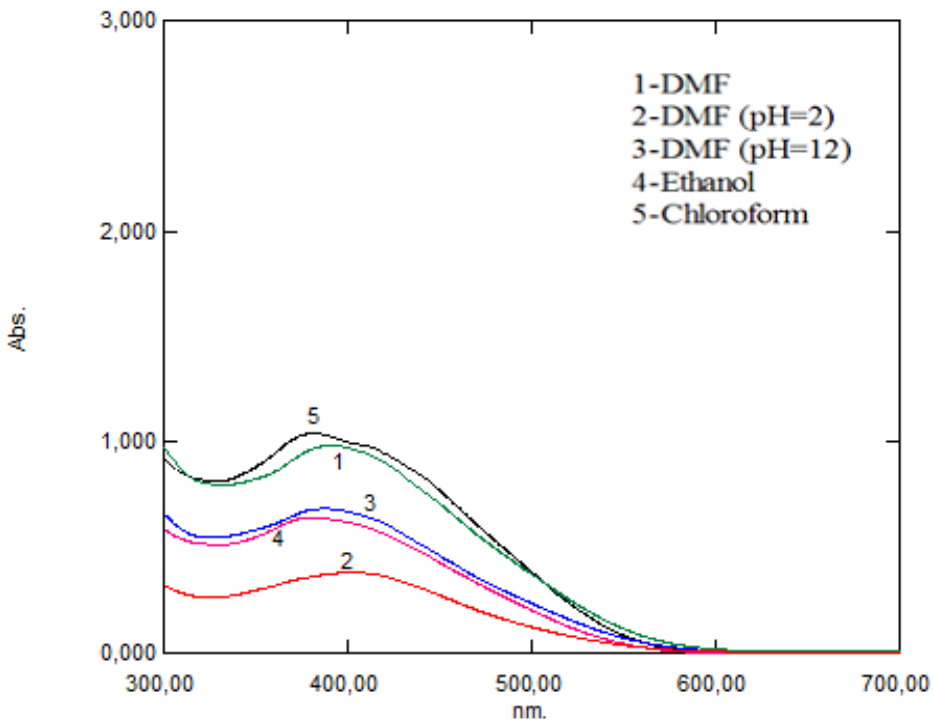
Şekil 4.12. Bileşik 1'in Etanol, Kloroform, DMF, DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki UV-Vis spektrumları



Şekil 4.13. Bileşik 2'nin Etanol, Kloroform, DMF, DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki UV-Vis spektrumları



Şekil 4.14. Bileşik 4'ün Etanol, Kloroform, DMF, DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki UV-Vis spektrumları



Şekil 4.15. Bileşik 5'in Etanol, Kloroform, DMF, DMF (pH=2) ve DMF (pH=12) içindeki UV-Vis spektrumları

Çizelge 2. Bileşiklerin deneysel ve teorik UV-Vis verileri

Bileşik	CHCl ₃	EtOH	DMF	DMF(Asidik)	DMF(Bazik)	Teorik		
						CHCl ₃	EtOH	DMF
1	323	384	384.5	385.5	375	298.95	378.30	379.44
	385.5					377.57	445.58(s)	446.73(s)
	414(s)					441.67(s)		
2	405	433.5	441.5	409.5	386	396.98	427.41	428.97
	444(s)				455(s)	447.23(s)		
					578(s)			
3	382	376	387	389.5	375.5	399.41	393.56	401.86
	430(s)	414(s)			437(s)	455.81(s)	460.39(s)	461.57(s)
4	386	384	392	375	384	374.60	385.03	386.22
	415(s)	407(s)		405(s)	420(s)	444.08(s)	443.10(s)	450.05(s)
					462.5(s)			
5	381	381	392	403	388	381.66	382.32	383.73
	412(s)	412(s)			414(s)	443.27(s)	447(s)	448.04(s)

Çizelge 2'nin devamı

Bileşik	CHCl ₃	EtOH	DMF	DMF(Asidik)	DMF(Bazik)	Teorik		
						CHCl ₃	EtOH	DMF
6	362	363	370.50	357.5	376.5			
7	358	396.5	453.00	401	532			
	414(s)	442(s)			420(s)			
8	371	370	377.5	370	346.5			
		402(s)		405	441.5			
9	368.5	365	379	364.5	382.5			
	414(s)				420(s)			
10	364.5	364	372.5	359.5	376			
				404(s)				

4.2.2. Kızıl ötesi (IR) çalışmaları

Deneysel ve teorik IR spektral sonuçlarının analizinde oldukça iyi bir uyumluluk gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3’te listelenmiştir. Çift dişli pik olarak 3415 ve 3257 cm^{-1} aralığında $-\text{NH}_2$ gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme pikleri saptanmıştır. Buradan da pirazol gruplu Schiff bazlarının 1:1 molar oranlarında kondenzasyon tepkimesi meydana getirdiği anlaşılmaktadır. Literatüre uyumlu (Tao, 2015) aromatik ($=\text{CH}-$) ve alifatik $-\text{CH}_3$ gruplarının gerilme pikleri sırasıyla 3107–3055 cm^{-1} ve 2918–2848 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Çizelge 3. Bileşiklerin deneysel IR verileri

Bileşik	V-NH ₂	V-N-H	V C-H		VNO ₂	V _{N=N}	V-CH=N	Diğer Fonksiyonel Gruplar
			Aromatik	Alifatik				
1	3415		3066		1492	1509		-
	3257		2918 2849	1538	1377	1338	1604	
2	3457		3055		1500	1447		-
	3278		2917 2849	1596	1375	1339	1617	
3	3427		3107		1544	1516		1103 1030 (C-O)
	3272		2918 2848	1595	1381	1340	1622	
4	-		2921		1554	1515		1084 (C-Cl)
			2848	1596	1377	1338	1665	
5	3399		2916		1544	1516		-
	3267		2848	1594	1375	1337	1620	
6	-	3250	3064		1515	1452		-
			2918 2849	1564	1339	1252	1659	
7	-	3290	3099		1506	1418		-
			2918 2849	1597	1379	1305	1660	
8	-	3260	3064		1501	1425		809 (C-O)
			2935 2837	1597	1382	1294	1609	
9	-	3282	2920		1478	1409		772 (C-Cl)
			2853	1515	1377	1338	1659	
10	-	3179	2920		1554	1516		-
			2853	1564	1495	1454	1659	

Ayrıca, gaz fazındaki tek bir molekülün moleküller arası etkileşimler hesaba katılmadığı için aromatik ($=\text{CH}-$) ve alifatik ($-\text{CH}-$) titreşimleri, deneysel verilerden

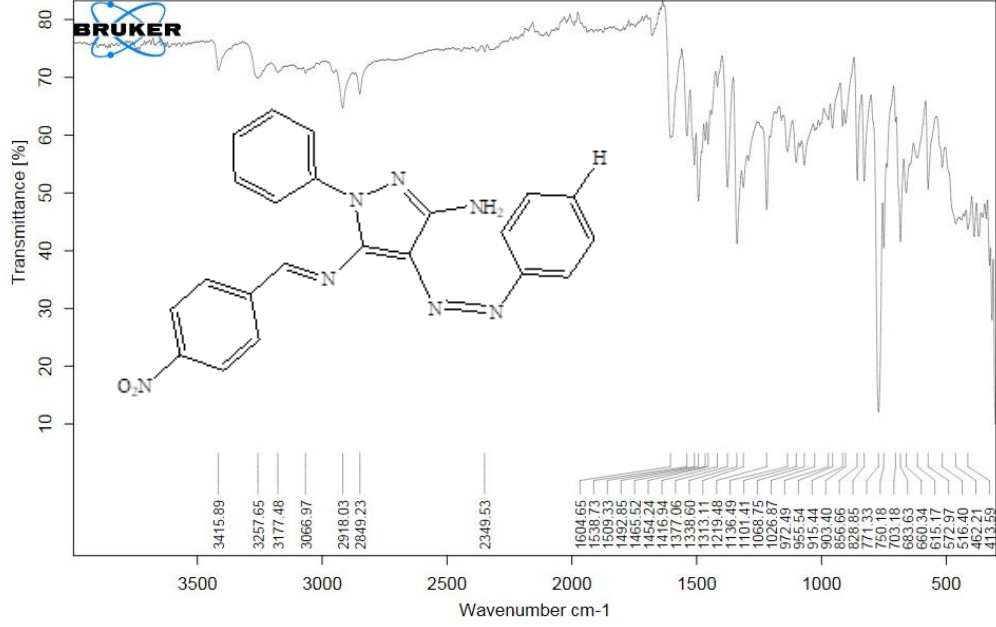
daha yüksek olduğu hesaplanmıştır (Çizelge 4). Bunun yanı sıra, teorik hesaplamalar alifatik $-CH_3$ titreşimlerinin süstitüe gruplardan pek etkilenmediğini göstermiştir.

Çizelge 4. Bileşiklerin hesaplanan IR verileri (s: simetrik gerilme, a: asimetrik gerilme)

Bileşik	$\nu-NH_2$	$\nu-C-H$ aromatik	$\nu-C-H$ alifatik	$\nu-C=C-$	$\nu-NO_2$	$\nu_{N=N}$	$\nu-C=N$	Diğer Fonksiyonel Gruplar
1	3638 a 3468 s	3194 3193 3184	3079	1643- 1622	1581 1369	1440	1676	-
2	3649 a 3477 s	3194	3075	1644- 1627	1583 1370	1424	1679	1578 1358 (N-O ₂)
3	3633 a 3468 s	3197 3193 3180	3079	1645- 1633	1580 1368	1439	1677	1061 (C-O)
4	3641 a 3476 s	3193	3076	1643- 1626	1582 1370	1427	1678	1100 (C-Cl)
5	3648 a 3496 s	3195 3185	3099	1643- 1627	1549 1354	1424	1667	-

İmin grubunun gerilme titreşimleri literatüre uygun (Cuenú, 2018) $-CH=N-$ 1604-1665 cm^{-1} 'de (teorik olarak 1667 cm^{-1} -1679 cm^{-1}) güçlü bir pik şeklinde tespit edilmesi pirazol halkasındaki amino grubun aldehit ile bir Schiff bazı oluşturmak üzere reaksiyona girdiğini göstermektedir. Aromatik yapının $-C=C-$ gerilme titreşimi 1596-1538 cm^{-1} (teorik olarak 1583 cm^{-1} -1354 cm^{-1}) gözlenmiştir. $-N=N-$, $-C=C-$ ve $-NO_2$ gruplarının gerilme titreşimleri genellikle aynı bölge içerisinde üst üste görülür. Bu nedenle, bu piklerin yalnızca bir gruba ait olduğunu söylemek zor olabilir. Kaynaklarda (Saha, 2014) asimetrik azo bileşiklerinin $-N=N-$ titreşimleri 1429 cm^{-1} 'de zayıf bir pik olarak gözlenmiştir. Simetrik azo bileşikleri için $-N=N-$ gerilme titreşimleri IR spektrumunda gözlenmemiştir, ancak Raman spektrumunda 1576 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Teorik hesaplamalarda, tüm bileşikler için bu pik, 1424 cm^{-1} -1440 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bu pikler, süstitüe gruplar ve kromofor türleri için çok hassastır. Elde edilen bileşiklerin IR Spektrumlarında 1509 cm^{-1} ve 1338 cm^{-1} 'deki pikler, $-N=N-$ gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. 1554 cm^{-1} -1492 cm^{-1} (teorik olarak 1583-1549 cm^{-1}) ve 1381-1375 cm^{-1} (teorik olarak 1370 cm^{-1} -1354 cm^{-1}) görülen pikler $-NO_2$ gruplarının karakteristik titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1103 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} 'de bulunan pikler 3

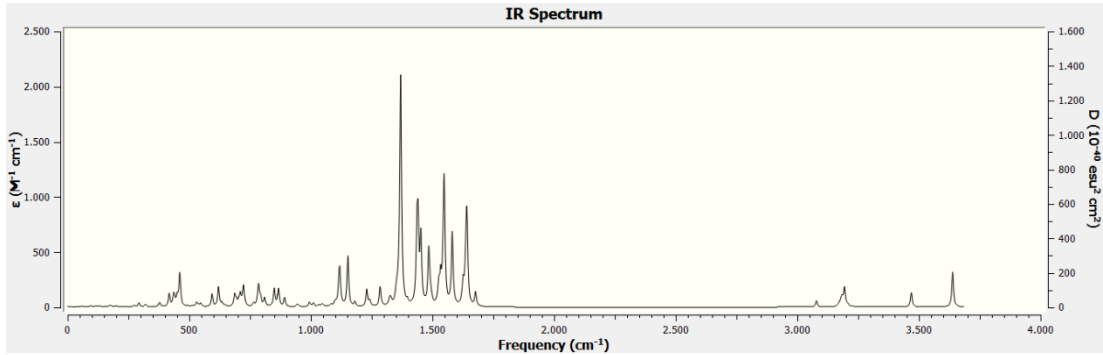
numaralı bileşiğin -CO gerilme piklerine aittir. NH₂ gerilme piki 4 numaralı bileşik için tespit edilmezken



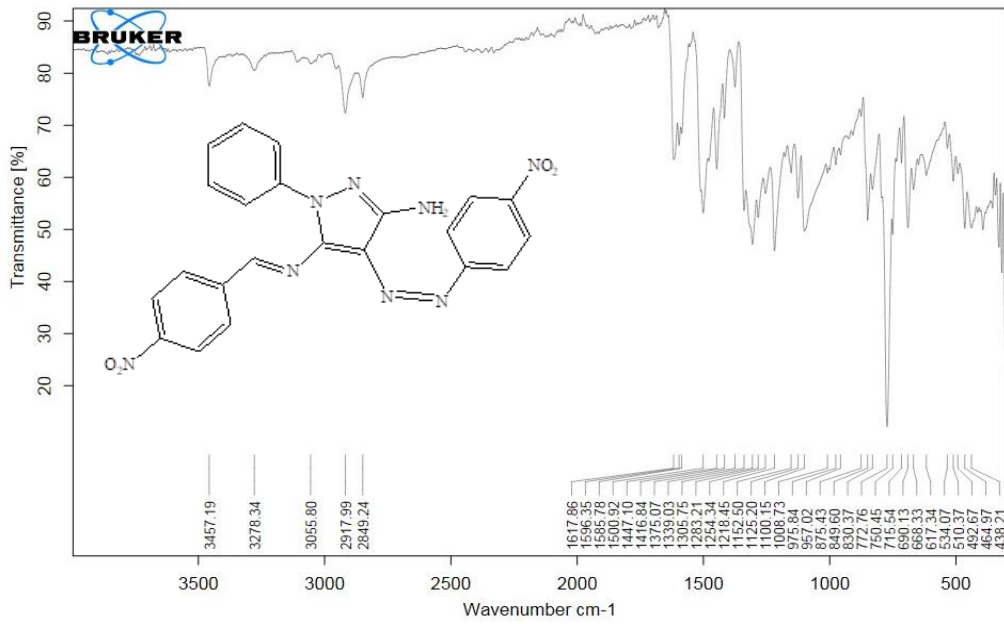
Şekil 4.16. 1 numaralı bileşiğin IR spektrumu

C-Cl bağına ait gerilme titreşimi 1084 cm⁻¹'de tespit edilmiştir. Teorik hesaplamalar, -NO₂ ve -Cl gibi yüksek elektronegatif gruplara sahip 2 ve 4 nolu bileşiklerde aromatik halkadaki -C-H titreşimlerinin zayıf olduğunu göstermiştir.

1 numaralı bileşiğin IR Spektrumu (Şekil 4.16) incelendiğinde 3415 cm⁻¹ ve 3257 cm⁻¹'de görülen ikili piklerin -NH₂ piki olduğu tespit edilmiştir. -NO₂ titreşimleri 1492 cm⁻¹(asimetrik) ve 1377 cm⁻¹(simetrik)' de orta kuvvette pikler şeklinde gözlenmiştir. -N=N- gerilme pikleri ise 1509 cm⁻¹ ve 1338 cm⁻¹'de orta şiddette pikler olarak gözlenmiştir. Aromatik =CH piki 3066 cm⁻¹'de tespit edilmiştir. Alifatik -CH piklerine ise 2918 cm⁻¹ ve 2849 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu Şekil 4.17'de verilmiştir.



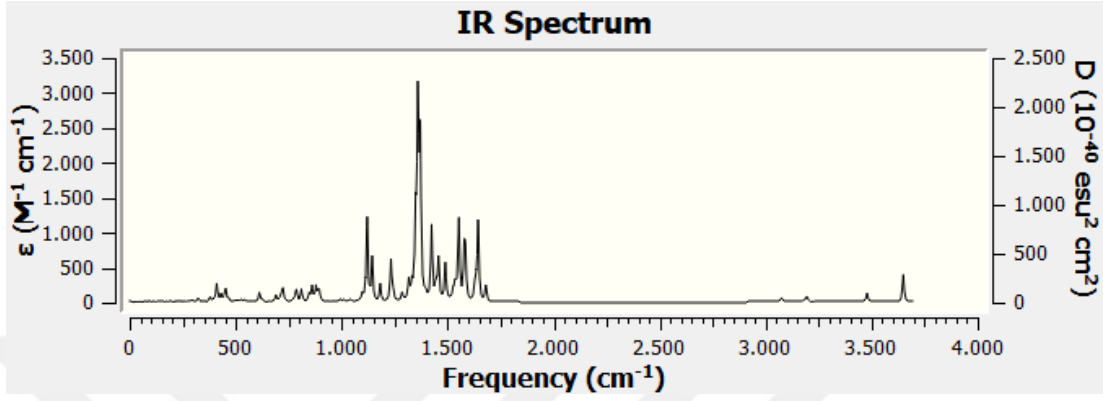
Şekil 4.17. 1 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu



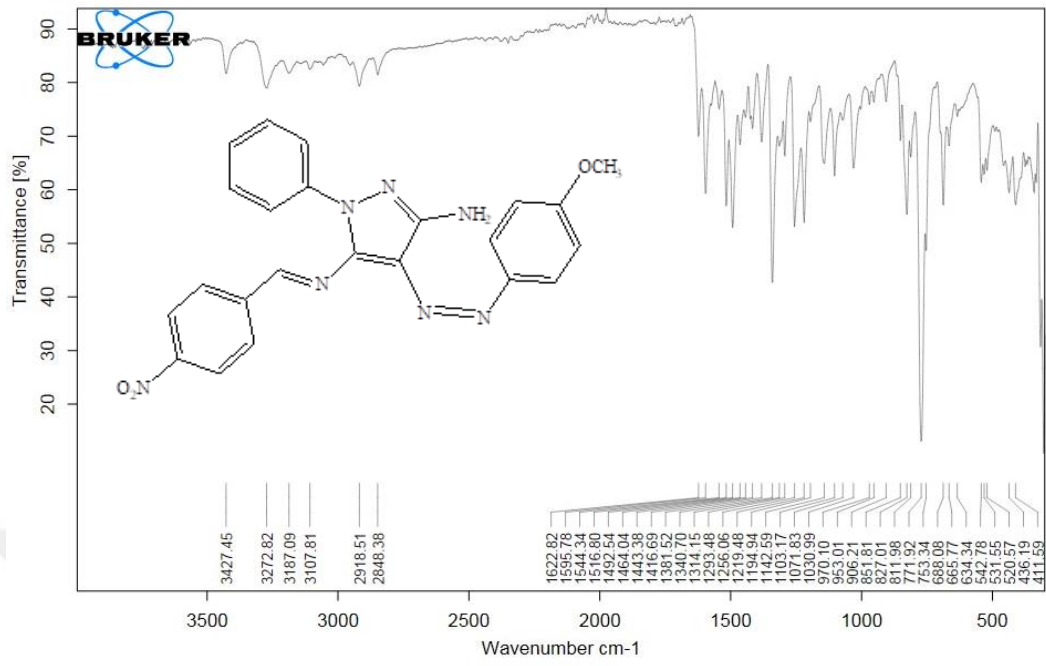
Şekil 4.18. 2 numaralı bileşiğin IR spektrumu

Bileşik 2'nin IR Spektrumu (Şekil 4.18) incelendiğinde Aromatik =CH piklerine 3055 cm^{-1} 'de saptanmıştır. Alifatik -CH pikleri ise 2917 cm^{-1} ve 2849 cm^{-1} 'de zayıf pikler olarak tespit edilmiştir. 3457 cm^{-1} ve 3278 cm^{-1} 'de görülen kuvvetli ikili piklerin ise -NH₂ grubuna ait olduğu görülmüştür. -NO₂ grubuna ait 1500 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} 'deki gerilme pikleri kuvvetli pikler olarak tespit edilmiştir. -N=N- gerilme pikleri ise 1447 cm^{-1} ve 1339 cm^{-1} 'de saptanmıştır. 1617 cm^{-1} 'de -HC=N- pikinin

varlığı tespit edilmiştir. 2 numaralı bileşimin teorik IR spektrumu Şekil 4.19’da verilmiştir.

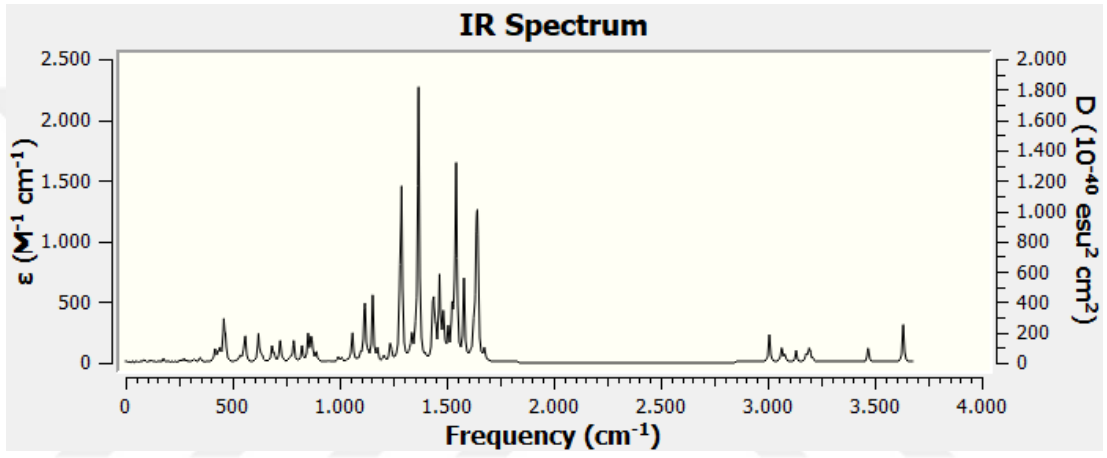


Şekil 4.19. 2 numaralı bileşimin teorik IR spektrumu

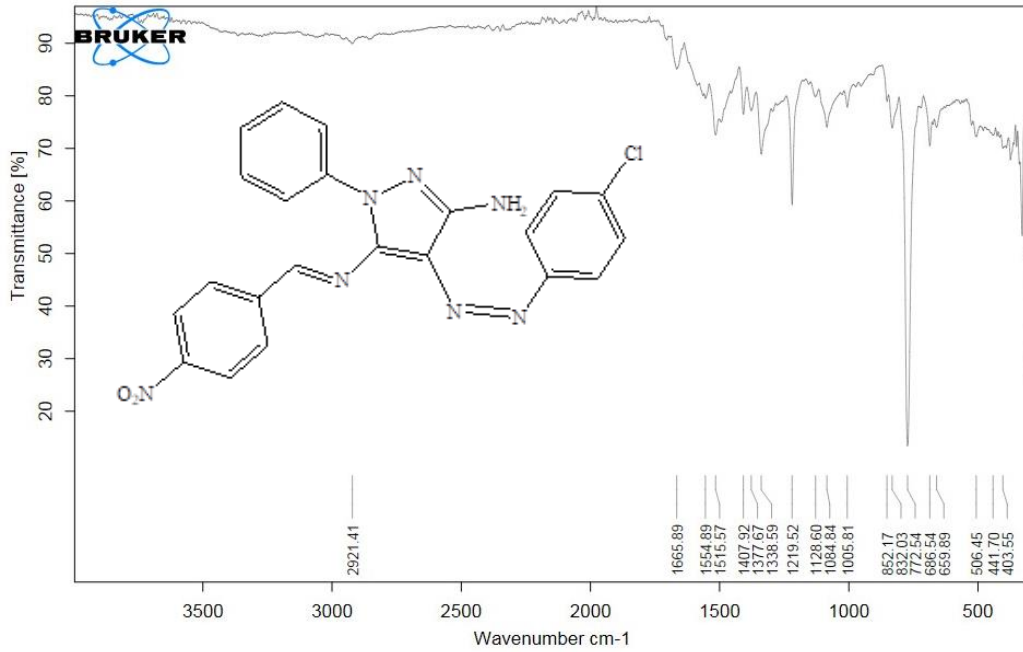


Şekil 4.20. 3 numaralı bileşiğin IR spektrumu

3 numaralı bileşğin IR Spektrumu (Şekil 4.20) incelendiğinde 1103 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} 'de rastlanan kuvvetli piklerin -C-O grubuna ait olduğu tespit edilmiştir. Alifatik -CH pikleri 2918 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1} 'de görülürken, Aromatik =CH piki 3107 cm^{-1} 'de saptanmıştır. Yüksek frekanslarda 3427 cm^{-1} ve 3272 cm^{-1} 'de görülen ikili pikler -NH₂ gerilme titreşimleri olduğu tespit edilmiştir. -C=C- gerilme pikleri literatüre uygun olarak 1595 cm^{-1} 'de saptanmıştır. İmin gerilme titreşimleri 1622 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. -NO₂ grubuna ait gerilme pikleri 1544 cm^{-1} ve 1381 cm^{-1} 'de kuvvetli pikler olarak tespit edilmiştir. 3 numaralı bileşğin teorik IR spektrumu Şekil 4.21'de

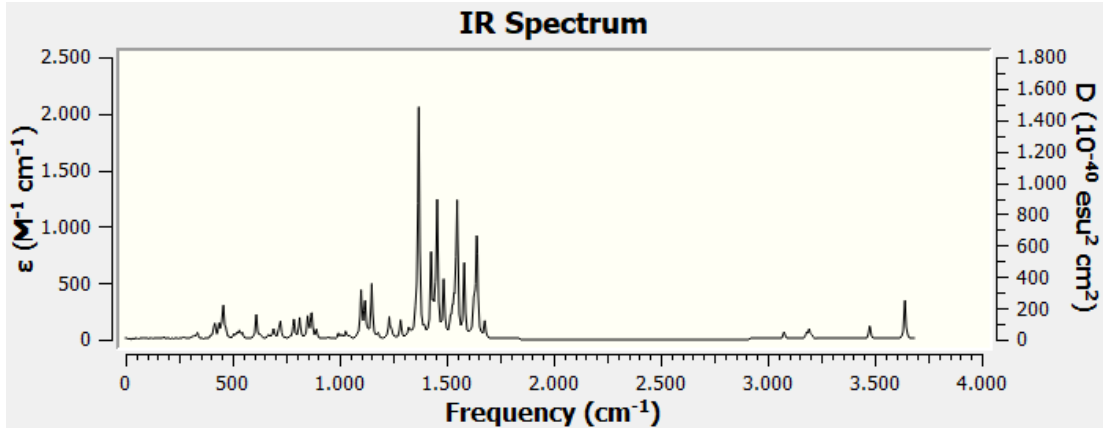


Şekil 4.21. 3 numaralı bileşğin teorik IR spektrumu verilmiştir.

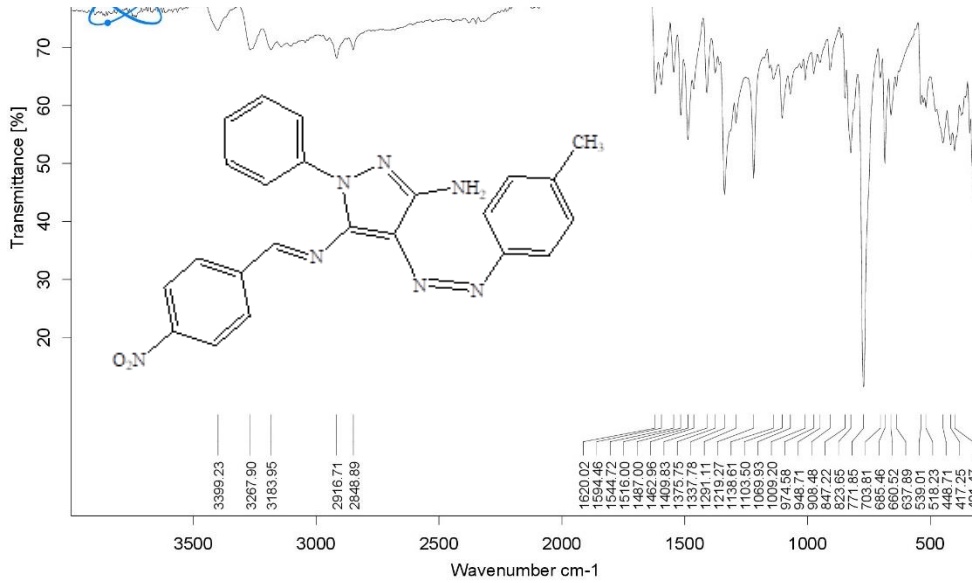


Şekil 4.22. 4 numaralı bileşiğin IR spektrumu

Şekil 4.22’de görülen 4 numaralı bileşiğin IR Spektrumu incelendiğinde 1084 cm^{-1} ’de rastlanan keskin pikin -C-Cl fonksiyonel grubuna ait olduğu anlaşılmaktadır. Alifatik -CH grubuna 2921 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1} ’de tespit edilirken Aromatik =CH pikine rastlanamamıştır. 1554 cm^{-1} ve 1381 cm^{-1} ’de tespit edilen kuvvetli piklerin -NO₂ grubuna ait olduğu tespit edilmiştir. 1516 cm^{-1} ve 1340 cm^{-1} ’deki orta kuvvetteki pikler ise -N=N- gerilme pikleridir. Bileşik 4’e ait -NH₂ gerilme titreşimleri tespit edilememiştir. 4 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu Şekil 4.23’te verilmiştir.



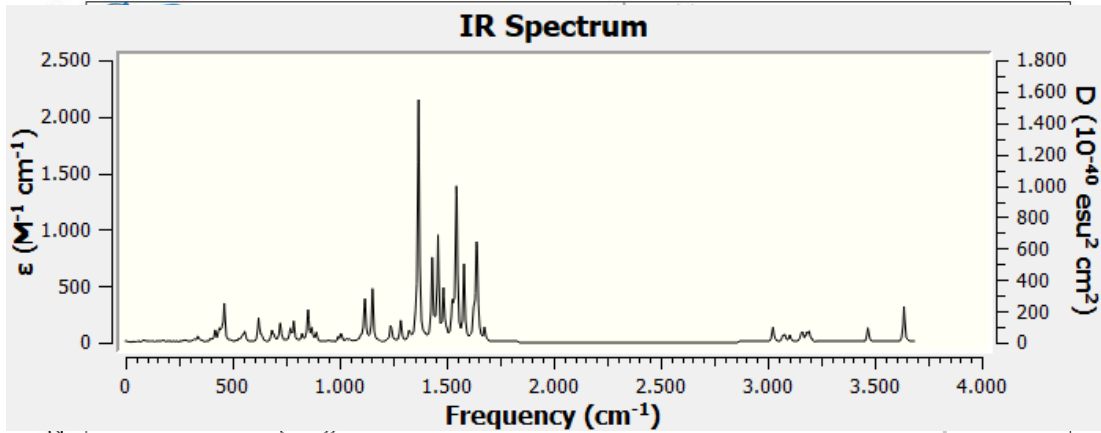
Şekil 4.23. 4 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu



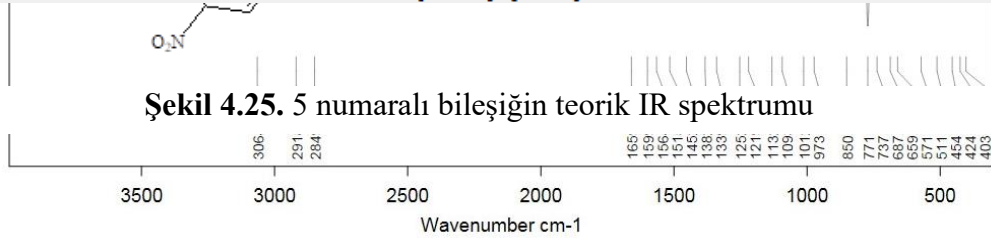
Şekil 4.24. 5 numaralı bileşiğin IR spektrumu

Bileşik

5'in (Şekil 4.24) IR spektrumunda yüksek frekanslarda 3399 cm^{-1} ve 3267 cm^{-1} 'de görülen ikili piklerin -NH_2 gerilme titreşimlerine ait olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde, bileşik 5'in teorik hesaplarından elde edilen -NO_2 titreşimleri yüksek frekanslarda gözlemlenmiştir ve pik yoğunluğu değerlerine göre yaklaşık %50 oranında artmıştır. NO_2 grubuna ait gerilme pikleri 1544 cm^{-1} (asimetrik) ve 1375 cm^{-1} 'de (simetrik) kuvvetli pikler şeklinde tespit edilmiştir. Azo grubu -N=N- gerilme pikleri, 1516 cm^{-1} ve 1337 cm^{-1} 'de orta kuvvetli pikler olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.25. 5 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu



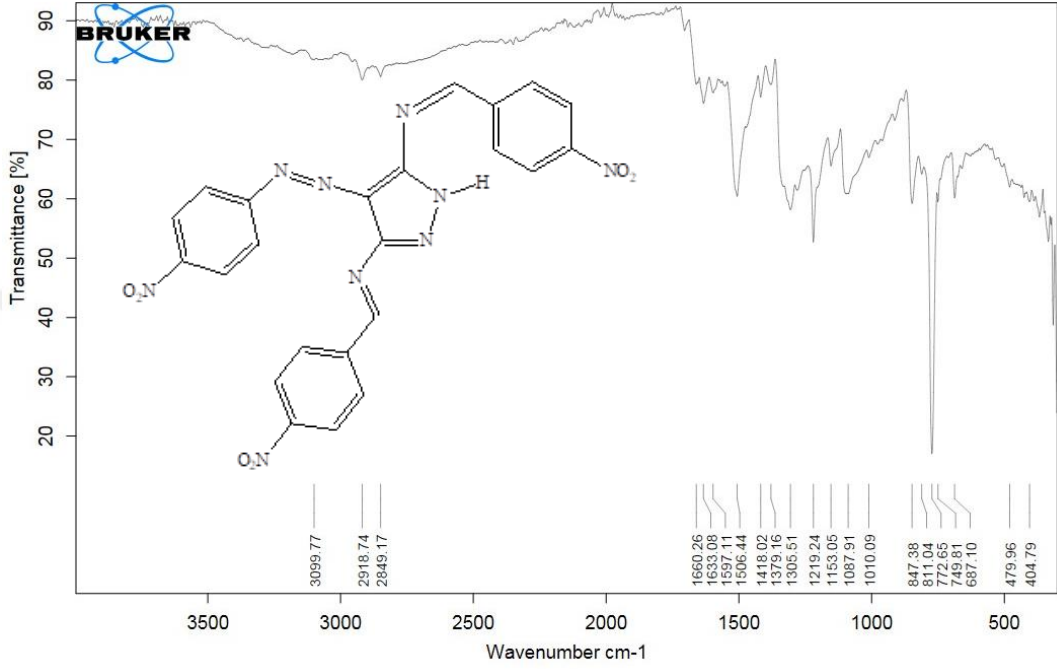
Şekil 4.26. 6 numaralı bileşiğin IR spektrumu

Alifatik (-C-H) gerilme titreşimleri 2916 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1} 'de zayıf pikler olarak gözlenmiştir. Amino grubu gerilmesi ile üst üste gelmesinden dolayı aromatik =CH-gerilme pikleri saptanamamıştır. 5 numaralı bileşiğin teorik IR spektrumu Şekil 4.25'te verilmiştir.

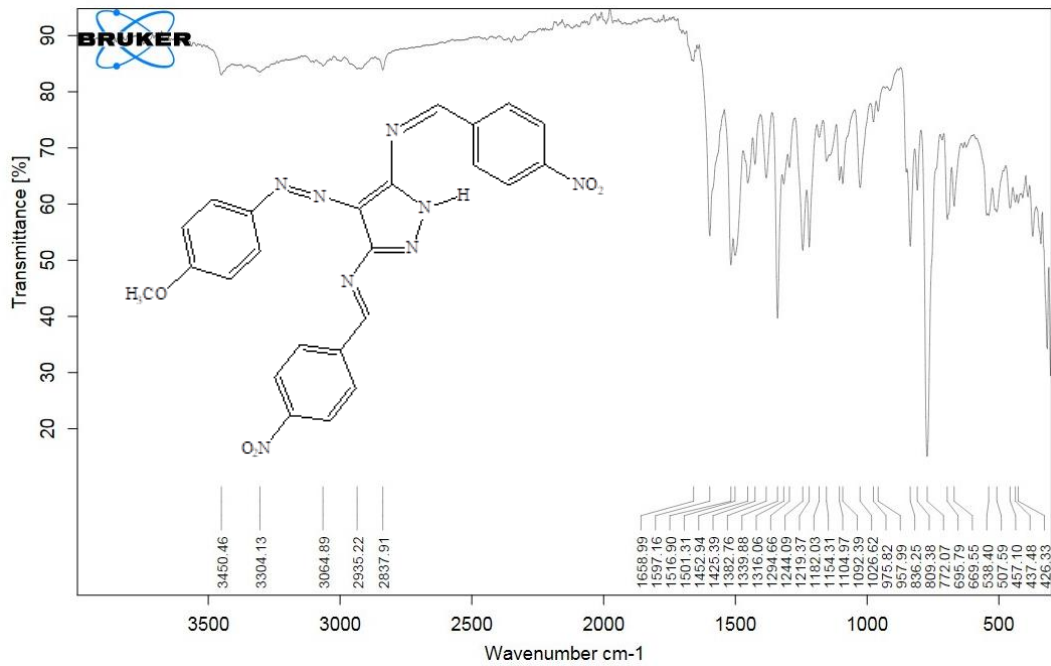
6 numaralı bileşiğin (Şekil 4.26) IR spektrumu incelendiğinde 3250 cm^{-1} 'de tek dişli N-H piki tespit edilirken aynı bölgede -NH_2 grubuna ait iki dişli pikler amin grubunun aldehit ile kondenzasyona uğraması sonucu beklenildiği üzere tespit edilememiştir. -CH=N grubuna ait gerilme titreşimi 1659 cm^{-1} 'de literatüre uygun olarak tespit edilmiştir (Mondal ve ark., 2017b). N=N gerilme titreşimi -NO_2 grubu ile aynı bölge içerisinde 1452 cm^{-1} ve 1252 cm^{-1} 'de zayıf pikler olarak belirlenmiştir. NO_2 grubu ise 1515 cm^{-1} ve 1339 cm^{-1} 'de orta kuvvette pikler olarak literatüre uygun belirlenmiştir (Cúeno ve ark., 2017).

7 numaralı bileşiğin IR Spektrumu (Şekil 4.27) incelendiğinde Aromatik =CH piki 3099 cm^{-1} 'de tespit edilirken, Alifatik -CH pikleri 2918 cm^{-1} ve 2849 cm^{-1} ' de zayıf pikler olarak tespit edilmiştir. -NH_2 grubuna ait iki dişli pikler amin grubunun aldehit ile kondenzasyona uğraması sonucu tespit edilememiştir. 3250 cm^{-1} 'de tek dişli -NH

piki tespit edilmiştir. -N=N- gerilme titreşimlerine 1418 cm^{-1} ve 1305 cm^{-1} 'de saptanmıştır. Aynı bölgede 1506 cm^{-1} ve 1379 cm^{-1} 'de $-\text{NO}_2$ pikleri tespit edilmiştir. $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme pikleri ise 1597 cm^{-1} 'de belirlenmiştir.



Şekil 4.27. 7 numaralı bileşiğin IR spektrumu

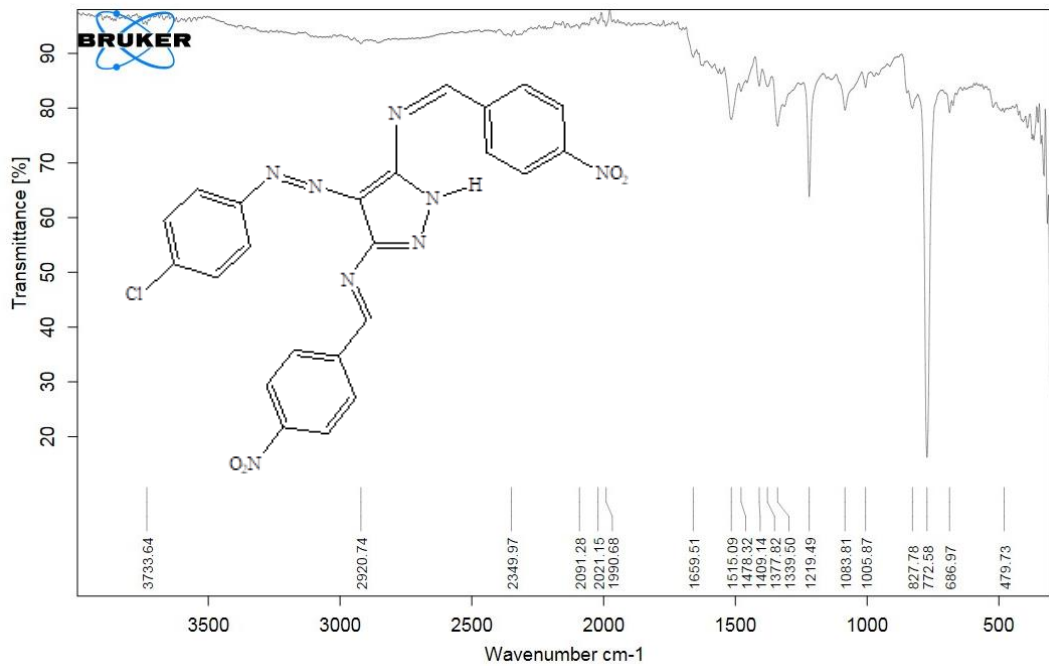


Şekil 4.28. 8 numaralı bileşiğin IR spektrumu

Şekil 4.28'de görülen **8** numaralı bileşiğin IR Spektrumuna baktığımızda 809 cm^{-1} 'deki tek dişli kuvvetli pikin C-O fonksiyonel grubuna ait olduğu tespit edilmiştir. -NH piki 3260 cm^{-1} 'de saptanmıştır. Alifatik -CH pikleri 2935 cm^{-1} ve 2837 cm^{-1} 'de gözlenirken, Aromatik =CH piki 3064 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Zayıf -N=N- pikleri 1425 cm^{-1} ve 1294 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Orta şiddetteki -NO₂ pikleri ise 1501 cm^{-1} ve 1382 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir.

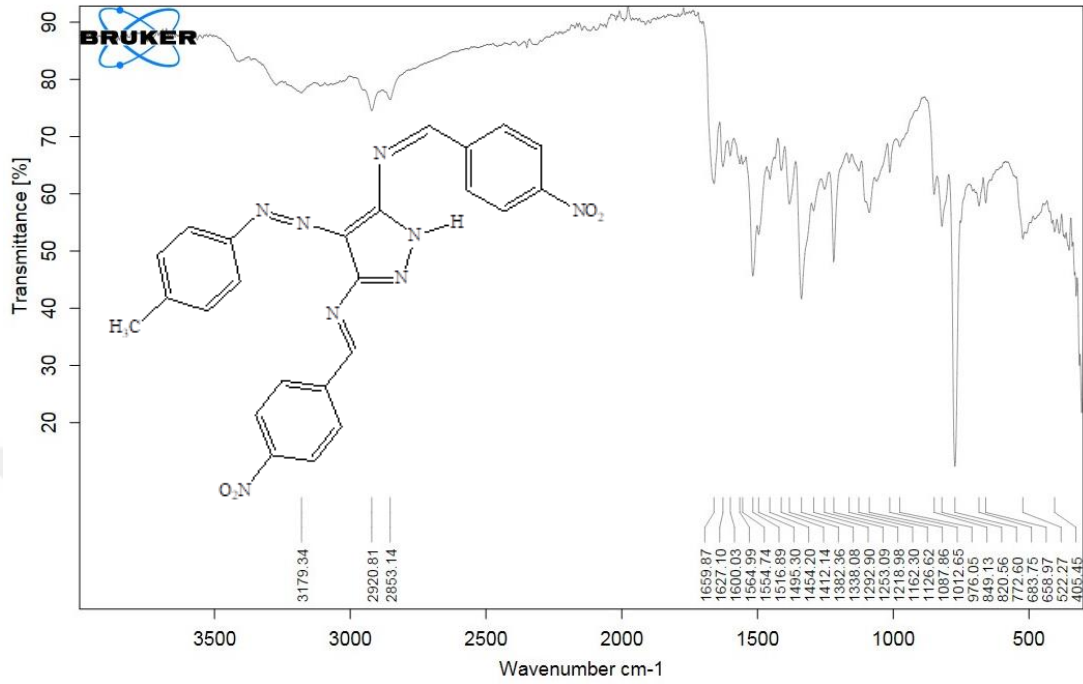
9 numaralı bileşiğin IR Spektrumu (Şekil 4.29) incelediğimizde 772 cm^{-1} 'de -C-Cl fonksiyonel grubu saptanmıştır. -CH=N grubuna ait gerilme titreşimi 1659 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. 3282 cm^{-1} 'de tek dişli -NH piki tespit edilmiştir. Alifatik -CH piki ise 2920 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. -NO₂ grubuna ait orta şiddetteki pikler ise 1478 cm^{-1} ve 1377 cm^{-1} 'de saptanmıştır. Aynı bölgede 1409 cm^{-1} ve 1338 cm^{-1} 'de görülen zayıf pikler ise -N=N- gerilme titreşimine aittir.

Şekil 4.30'da görülen **10** numaralı bileşiğin IR Spektrumuna baktığımızda 3179 cm^{-1} 'de tek dişli -N-H piki saptanmıştır. Alifatik -CH pikleri 2920 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. -NO₂ grubu 1554 cm^{-1} ve 1495 cm^{-1} 'de gözlenirken, aynı bölgede 1516 cm^{-1} ve 1454 cm^{-1} 'de zayıf -N=N- gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. 1659 cm^{-1} 'de -CH=N grubuna ait gerilme titreşimleri literatüre uygun şekilde tespit



Şekil 4.29. 9 numaralı bileşiğin IR spektrumu

edilmiştir.



Şekil 4.30. 10 numaralı bileşiğin IR spektrumu

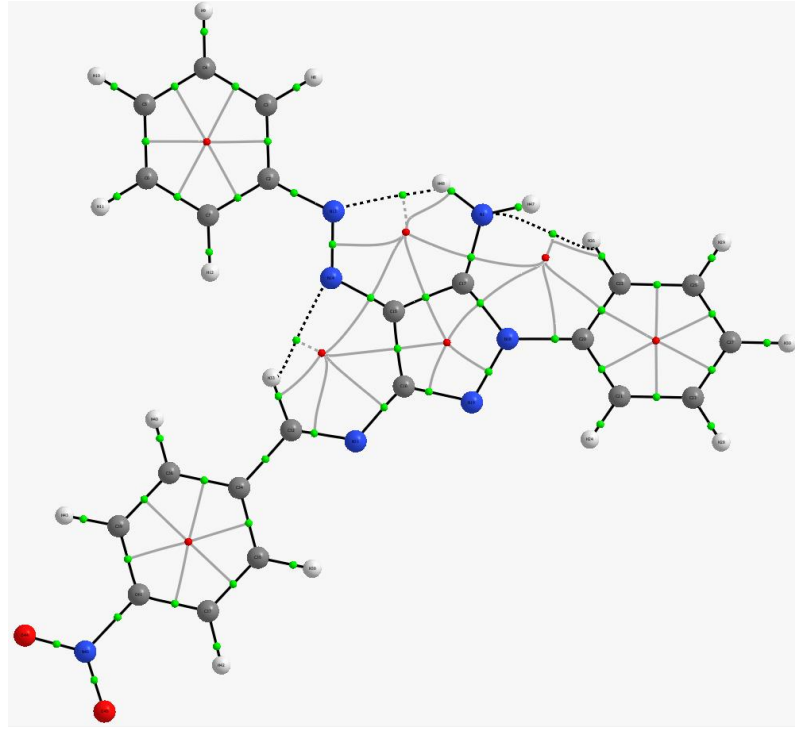
4.2.3. NMR çalışmaları

4.2.3.1. ¹H-NMR çalışmaları

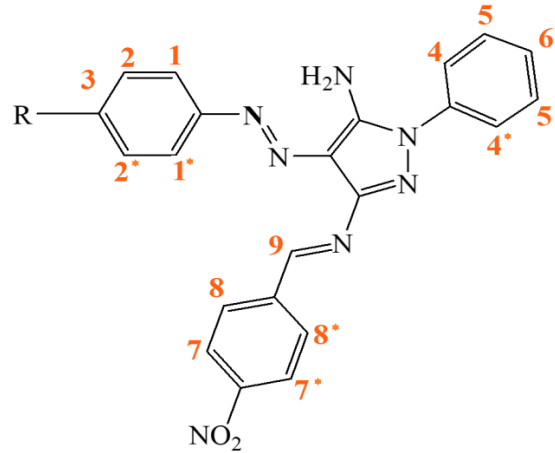
d_6 -DMSO'daki bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları d_6 -DMSO içerisinde verilmiştir. Deneysel ve teorik ¹H-NMR verileri Çizelge 5'te listelenmiştir. İmin protonları, literatürle karşılaştırılan (Rocha ve ark., 2017) tekli bir tepe noktası olarak 8.36–8.01 ppm'de tespit edilmiştir. Azo-imin bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumlarında 9.41-9.35 ppm'de görülen yayvan pikler amin protonlarına ait olduğu saptanmıştır, sterik engelden dolayı yapıdaki tek bir amino grubunun Schiff bazı oluşturduğu anlaşılmaktadır. Buna ek olarak, amino grubunun yayvan piki, azo grubu ile amin grubu arasında ki molekül içi hidrojen bağlarını ortaya çıkarmıştır.

Teorik hesaplamalarda, elektron dağılımının kimyasal kayma üzerindeki etkisi açıkça görülmüştür. Hidrojen atomlarının (NH₂ ve alifatik H) kimyasal kaymasının, komşu N atomlarıyla olan bağlardan özellikle etkilendiği görülmüştür (Şekil 4.31). Moleküldeki atomların kuantum teorisi (ATAIM) analizinin Diatomik elektron çifti katkıları ve delokalizasyon verilerine göre, alifatik H ile paylaşılan, N atomundaki

ortalama elektron sayısının yüzdelik dilimi %2.86'dır. Bu oran NH₂'deki hidrojen için %4.83 olarak hesaplanmıştır. Bu sözü geçen hidrojen atomları benzer Mulliken yük yoğunluğu oranına sahiptir (Alifatik Hidrojenin Mulliken yükü ve NH₂'deki hidrojenin yükü 0.081 ve 0.167 au olarak hesaplandı). -CH₃ ve -OCH₃ protonları sırasıyla 2.36 ve 3.83 ppm'de tekli pikler olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlar birkaç çift olarak ve bazı durumda örtüşen çiftler/çoklu pikler olarak görülmüştür. *p*-nitrofenil halkası üzerindeki H7 ve H8 protonları, azot gruplarına ve pirazol çekirdeğinin nitrojen atomlarına bağlanmış olan diğer iki fenil protonları ile karşılaştırıldığında nitro grubuna bağlı olarak düşük alana kaymıştır. Ayrıca, teorik hesaplamalarda * sembolü ile gösterilen hidrojen atomlarının (Şekil 4.32) kimyasal kaymaları, moleküller üzerindeki elektron yoğunluğunun simetrik ve homojen olmaması nedeniyle farklı ppm değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum, Çizelge 5'in teorik bölümünde açıkça görülmektedir.



Şekil 4.31. Bileşik l'in QTAIM görselleştirilmesi; yeşil noktalar: Bağ Kritik Noktaları, kırmızı noktalar: Halka Kritik Noktaları (RCP)



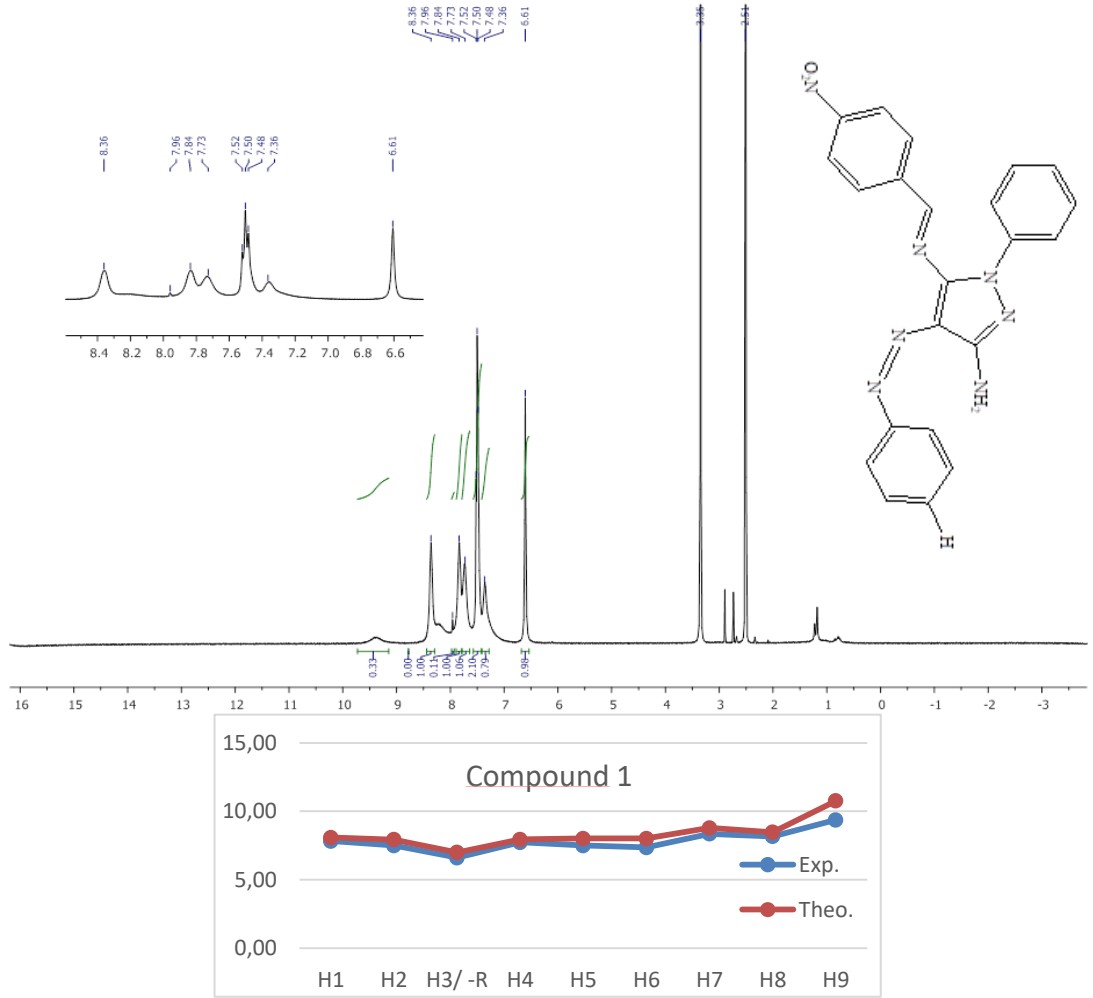
Şekil 4.32. ¹H-NMR analizi için 1-5 bileşiklerinin hidrojen atomlarının numaralandırılması

Çizelge 5. 1-5 bileşiklerinin deneysel ve teorik ¹H-NMR spektrum verileri

	Bileşik	H1	H2	H3/ - R	H4	H5	H6	H7	H8	H9	-NH ₂
Deneysel	1	7.36 (s)	7.50 (t) J=7.4 Hz	6.61 (s)	7.36 (s)	7.50 (t) J=7.4Hz	7.50 (t) J=7.4Hz	7.83 (s)	7.73 (s)	8.36 (s)	9.36 (s)
	2	7.97 (d) J=8.9 Hz	8.32 (dd) J=13.6, 8.8 Hz	-	7.68 (d) J=7.9 Hz	7.62 (t) J=7.7 Hz	7.50 (t) J=7.3 Hz	8.40 (d) J=8.6 Hz	8.32 (dd) J=13.6 Hz, 8.8 Hz	8.01 (s)	9.40 (s)
	3	7.07 (d) J=8.8 Hz	6.54 (s)	3.83 (s)	7.51 (m)	7.78 (m)	7.33(s)	8.39 (d) J=8.1 Hz	7.78 (m)	8.19 (s)	9.41 (s)
	4	7.55 (d) J=8.7 Hz	7.79 (s)	-	7.50 (s)	7.33 (s)	6.63 (s)	8.36 (s)	7.79 (s)	8.20 (s)	9.35 (s)
	5	7.49 (s)	7.31 (d) J=8.0 Hz	2.36 (s)	7.64 (s)	7.49 (s)	6.57 (s)	8.36 (s)	7.83 (s)	8.21 (s)	9.37 (s)
Teorik B3lyp/cc-pvtz (TMS: 31.8821)	1	8.29 8.35*	8.04 7.94*	7.85	8.14 8.22*	8.06 8.16*	7.94	9.03 8.95*	8.37 9.08*	10.20	8.75 5.30*
	2	8.27 8.41*	8.96 8.86*	-	8.10 8.22*	8.08 8.15*	7.98	9.02 9.00*	8.39 9.10*	10.11	9.15 5.81*
	3	8.21 8.42*	7.45 7.38*	4.30 4.05 4.03	8.15 8.23*	8.04 8.13*	7.92	8.99 8.97*	8.36 9.09*	10.25	8.57 5.09*
	4	8.21 8.31*	7.94 7.83*	-	8.12 8.22*	8.05 8.14*	7.94	9.00 8.96*	8.36 9.09*	10.12	8.72 5.36*
	5	8.14 8.31*	7.82 7.82*	2.85 2.83 2.37	8.14 8.23*	8.05 8.15*	7.93	9.02 8.94*	8.38 9.08*	10.20	8.68 5.21*

Çizelge 5'te görüldüğü gibi, H2 ve H1 protonları, azo fenil halkası üzerindeki süstituentler tarafından üst ve alt alanlara kaymıştır. Azo fenil halkasında -Cl ve -NO₂ gibi elektronegatif ve elektron alıcı grupları içeren 2 ve 4 nolu bileşikler için, sırasıyla H1 ve H2 protonları, 1 numaralı süstitüe bileşik ile karşılaştırıldığında

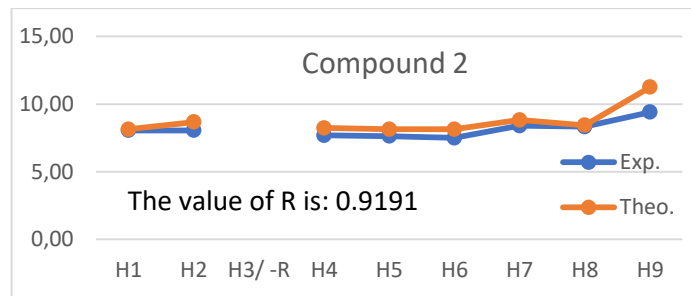
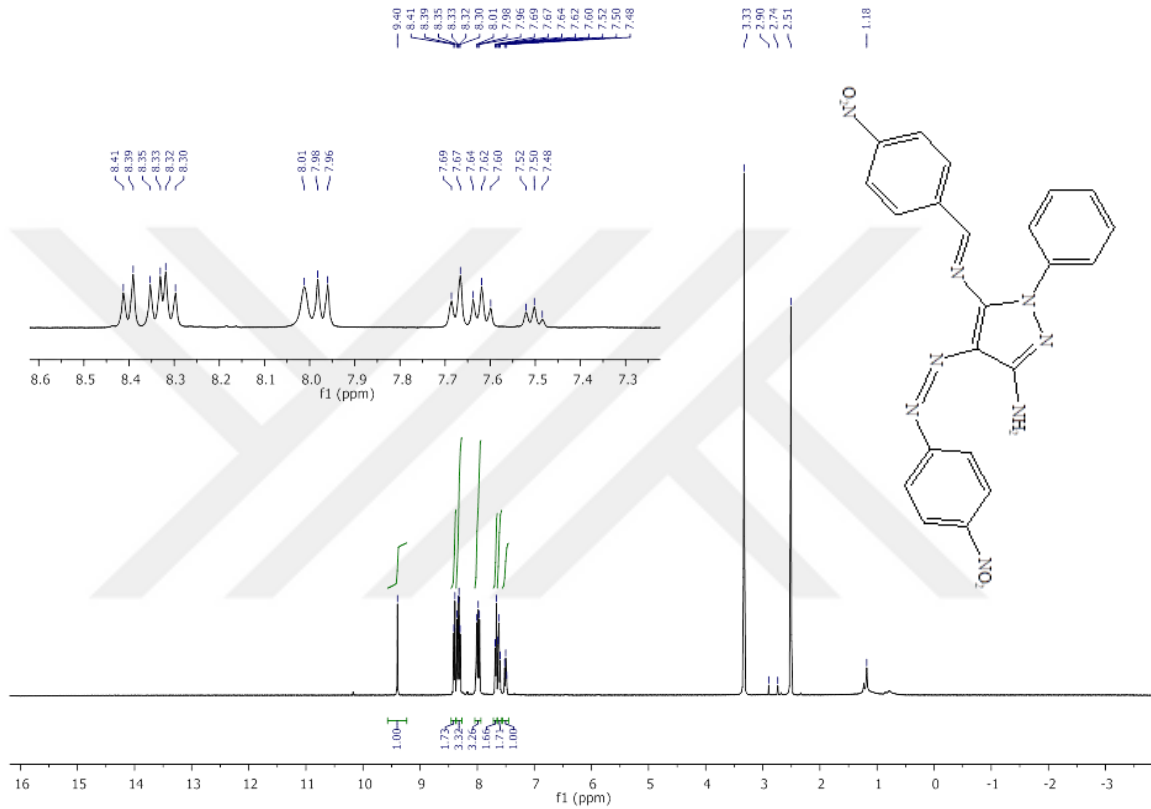
elektron yoğunluğundaki azalma nedeniyle düşük alanda rezonansa uğramıştır. Azo fenil halkası üzerinde $-OCH_3$ ve $-CH_3$ gibi elektron alıcı grupları içeren bileşikler 3 ve 5 nolu bileşikler için sırasıyla, H1 ve H2 protonları bileşik 1 ile karşılaştırıldığında, elektron yoğunluğundaki artışa bağlı olarak yüksek alanda rezonansa girmiştir. Ayrıca bütün bileşikler için, 7.78–6.63 ppm arasındaki pikler, azota bağlı fenil grubu üzerindeki H4, H5 ve H6 protonlarına ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.33. Bileşik 1'in 1H -NMR spektrumu

1 numaralı bileşiğin 1H NMR spektrumunda (Şekil 4.33), 8.36 ppm'deki yayvan tekli pik imin protonu (H9) olarak gözlenmiştir. Amino protonlarının sinyallerine ait tekli yayvan pik 9.36 ppm'de gözlenmiştir (Çizelge 5). Fenil halkasındaki protonlar (H1,

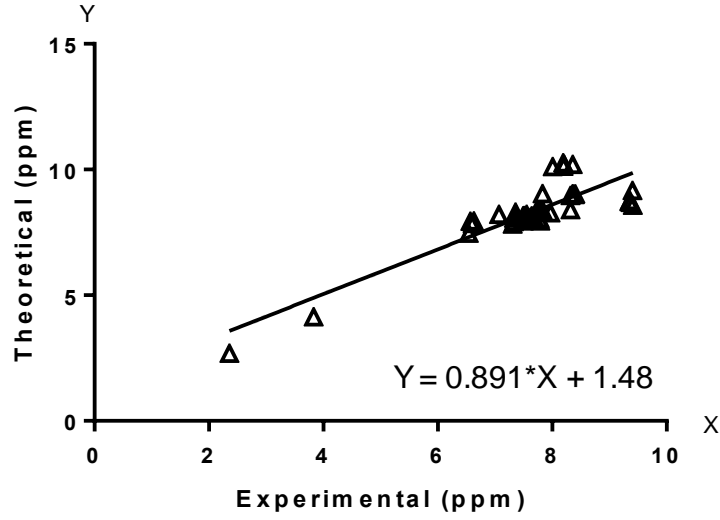
H2, H7, H8) 7.36–7.83 ppm aralığında ikili (d)/ikili (dd) pikler olarak ortaya çıkmıştır ve azot atomuna bitişik diğer aromatik protonlar (H4, H5) 7.36–7.50 ppm aralığında ikili (d)/üçlü (t) pikler olarak tespit edilmiştir. Fenil halkasındaki H3 protonu 6.61 ppm’de tekli yayvan pik olarak tespit edilmiştir.



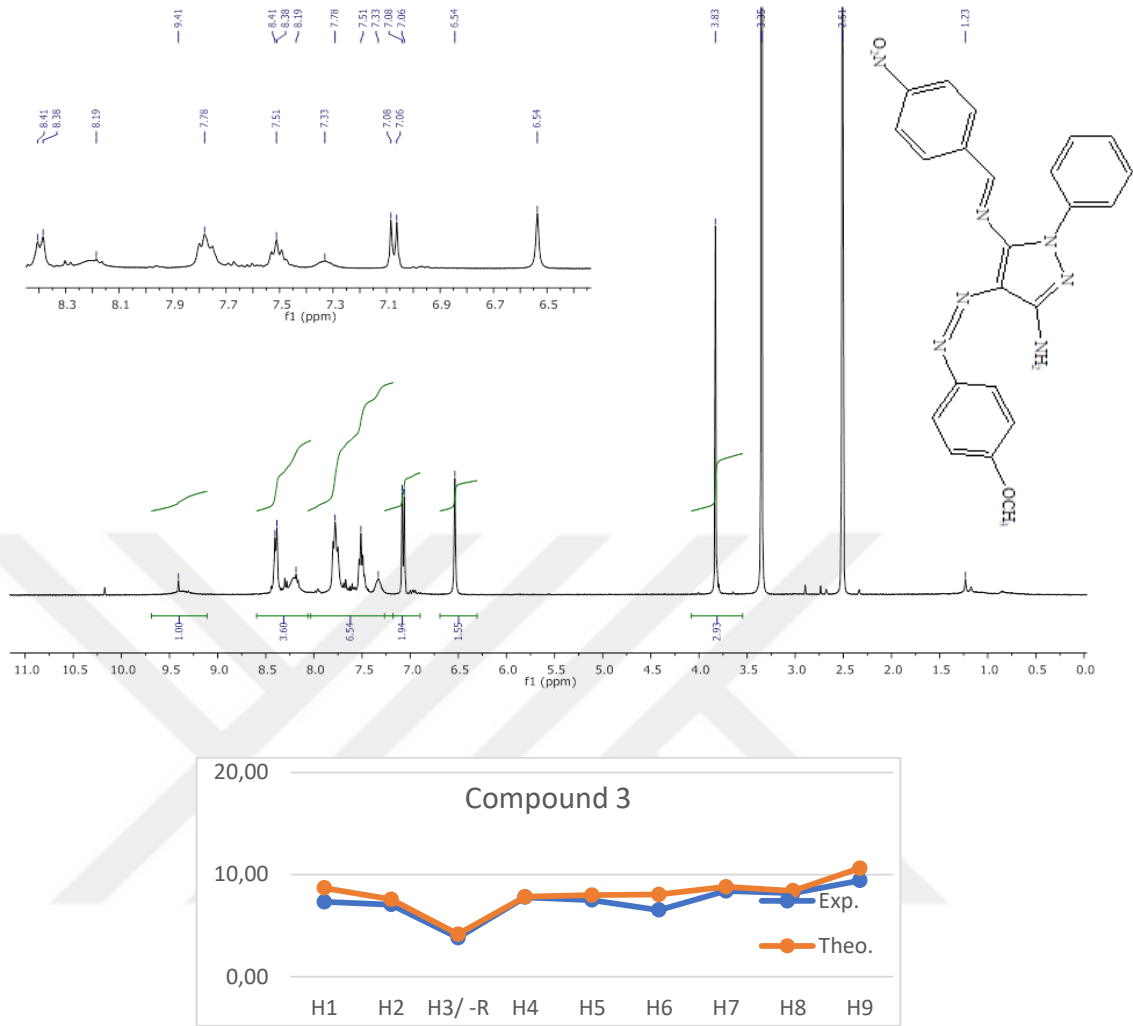
Şekil 4.34. Bileşik 2'nin ¹H-NMR spektrumu

Bileşik 2'nin ¹H NMR spektrumunda (Şekil 4.34), 8.01 ppm'deki yayvan tekli pik imin protonu (H9) olarak gözlenmiştir. 9.40 ppm'deki yayvan tekli pikin, amino protonlarının sinyallerine ait olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5). Nitro grubuna

bitişik fenil halkasında protonlar (H1, H2, H7, H8) 7.97–8.40 ppm aralığında ikili (d)/ikili (dd) pikler olarak ortaya çıkmıştır ve azot atomuna bitişik diğer aromatik protonlar (H4, H5) 7.68–7.62 ppm aralığında ikili (d)/üçlü (t) pikler olarak tespit edilmiştir. Bu protonlar, bileşik 1'deki süstitüe azofenil protonları ile karşılaştırıldığında beklendiği gibi düşük alana doğru kaymışlardır. ^1H kimyasal kaymasının deneysel ve teorik verileri arasındaki ilişkinin, Pearson korelasyon katsayısı $R=0.87$ olarak hesaplanmıştır. Regresyon analizi sonucunda, lineer regresyon denklemi $y=0.891x+1.48$ olarak elde edilmiştir, burada y ve x sırasıyla teorik ve deneysel ppm değerleridir (Şekil 4.35).

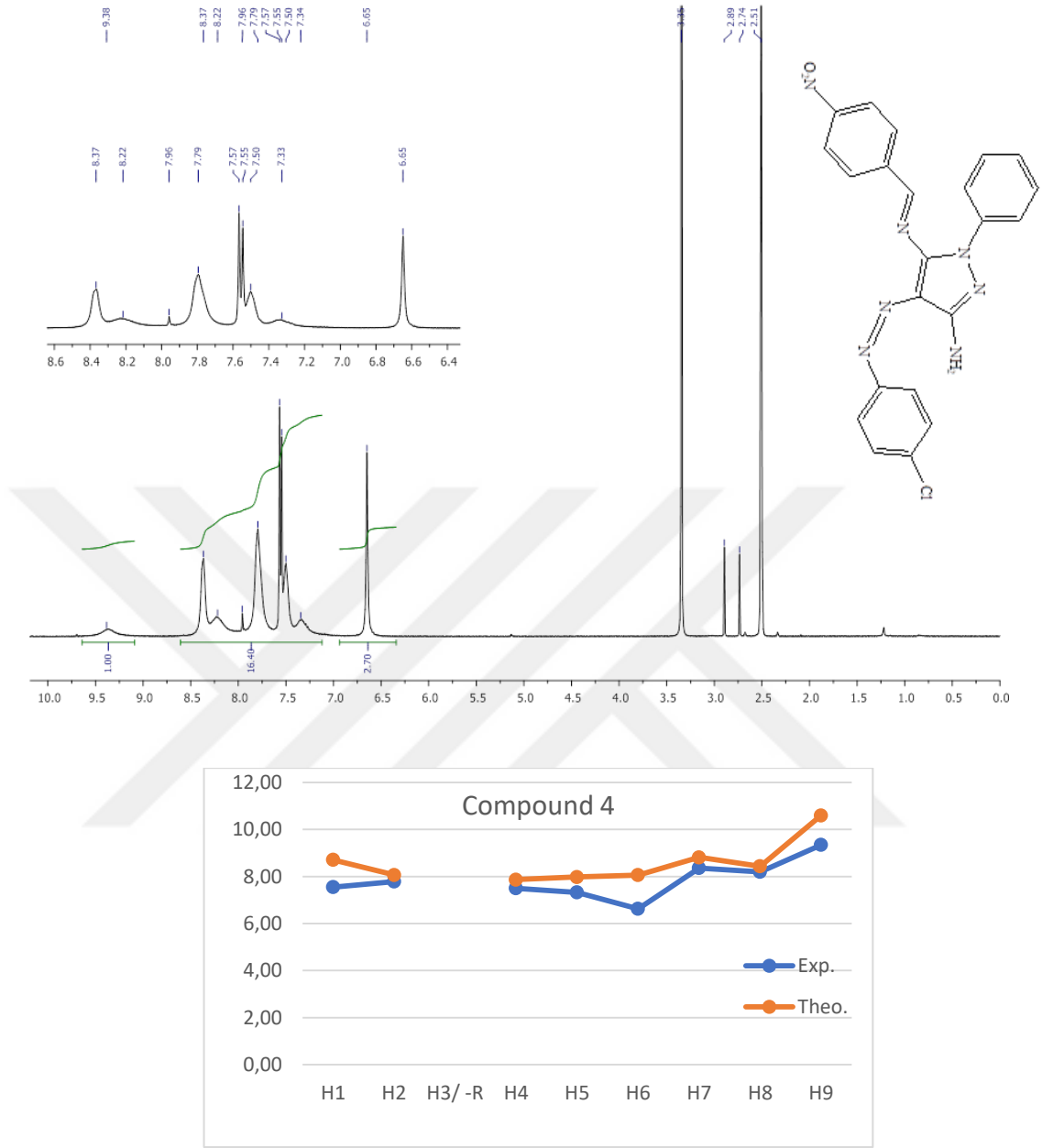


Şekil 4.35. ^1H kimyasal kaymanın doğrusal regresyon analizi (H1-H9 ve NH_2 için)



Şekil 4.36. Bileşik 3'ün ¹H-NMR spektrumu

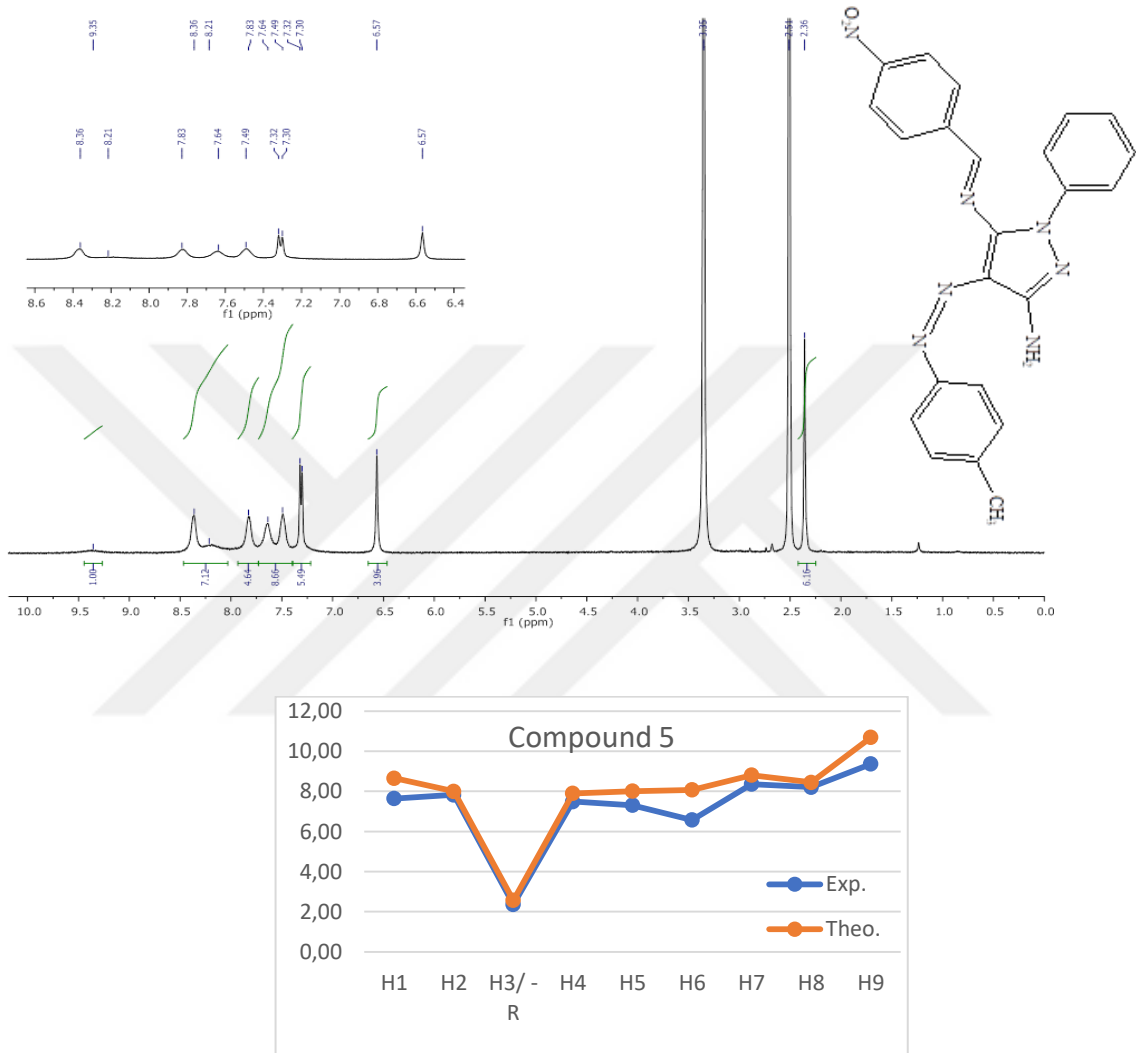
Bileşik 3'ün ¹H NMR spektrumunda (Şekil 4.36) 8.19 ppm'deki yayvan tekli pik imin protonu (H9) olarak gözlenmiştir. 9.41 ppm'deki tekli pikin, amino protonlarının sinyallerine ait olduğu tespit edilmiştir. Metoksi grubuna bitişik fenil halkasında protonlar (H1, H2) 6.54–7.07 ppm aralığında ikili (d)/ikili (dd) pikler olarak ortaya çıkmıştır. Nitro grubuna bağlı fenil halkasındaki protonlar (H7, H8) 7.78–8.39 ppm aralığında saptanmıştır. Azot atomuna bitişik diğer aromatik protonlar (H4, H5) 7.51–7.78 ppm aralığında çoklu pikler olarak tespit edilmiştir. Metoksi grubuna bağlı protonlar (-R) 3.83 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.37. Bileşik 4'ün ¹H-NMR spektrumu

4 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumunda (Şekil 4.37) 8.20 ppm'deki yayvan tekli pik imin protonu (H9) olarak gözlenmiştir. 9.35 ppm'deki yayvan tekli pikin, -NH₂ protonlarının sinyallerine ait olduğu tespit edilmiştir. Klor atomuna bitişik fenil halkasında protonlar (H1, H2) 7.55–7.79 ppm aralığında ikili (d)/tekli (s) pikler olarak ortaya çıkmıştır. Nitro grubuna bağlı fenil halkasındaki protonlar (H7, H8)

7.79-8.36 ppm aralığında saptanmıştır. Azot atomuna bitişik diğer aromatik protonlar (H4, H5 ve H6) 6.63–7.50 ppm aralığında tekli pikler olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.38. Bileşik 5'in ¹H-NMR spektrumu

Bileşik 5'in ¹H NMR spektrumunda (Şekil 4.38) 8.21 ppm'deki yayvan tekli pik imin protonu (H9) olduğu tespit edilmiştir. 9.37 ppm'deki yayvan tekli pikin, amino protonlarının sinyallerine ait olduğu saptanmıştır. Metil grubuna bitişik fenil halkasında protonlar (H1, H2) 7.31–7.49 ppm aralığında tekli (s)/ikili (d) pikler olarak ortaya çıkmıştır. Nitro grubuna bağlı fenil halkasındaki protonlar (H7, H8) 7.83-8.36 ppm aralığında tekli pikler olarak tespit edilmiştir. Azot atomuna bitişik diğer aromatik protonlar (H4, H5 ve H6) 6.57–7.64 ppm aralığında tekli pikler olarak

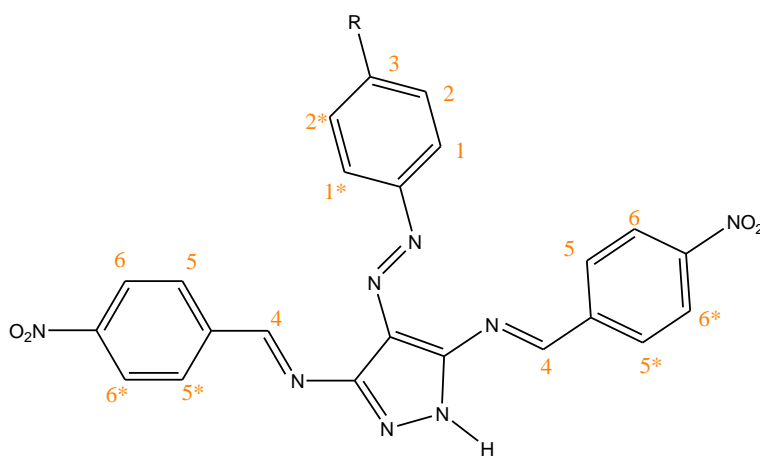
tespit edilmiştir. Metil grubuna bağlı protonlar (-R) 2.36 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir.

Çizelge 6'da 6-10 bileşiklerinin deneysel $^1\text{H-NMR}$ verileri listelenmiştir. İmin protonları, tekli bir tepe noktası olarak 9.41-12.27 ppm'de tespit edilmiştir. Yapıda amino grubuna rastlanmamasından dolayı iki amino grubunun da Schiff bazı oluşturduğu anlaşılmaktadır. Bütün bileşikler için azota bağlı fenil grubu üzerindeki H4, H5 ve H6 protonlarının 7.49-9.41 ppm aralığında olduğu tespit edilmiştir.

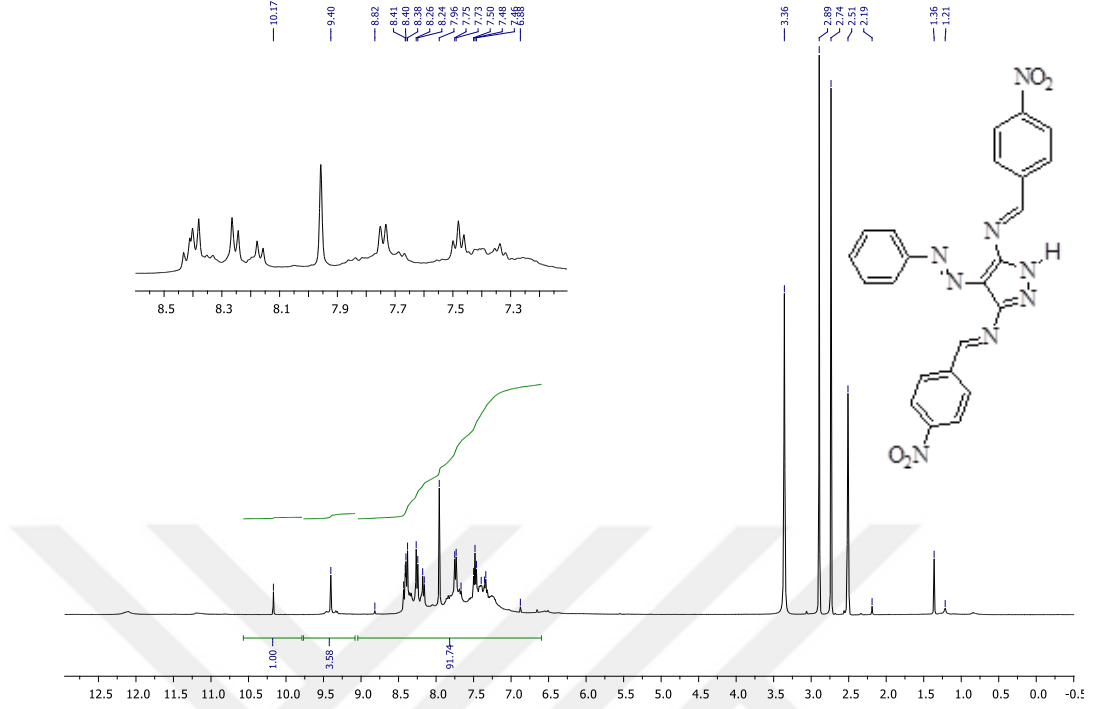
Çizelge 6. 6-10 bileşiklerinin deneysel ve teorik $^1\text{H-NMR}$ spektrum sonuçları

	Bileşik	H1	H2	H3/-R	H4	H5	H6	-NH
Deneysel	6	7.48 (s)	7.50 (t)	6.88 (t)	7.96 (s)	7.73(d)	8.24(d)	10.17 (s)
	7	7.63 (d)	7.90 (d)	-	7.95 (s)	7.95 (d)	8.30 (d)	12.27 (s)
	8	7.05 (d)	6.98 (d)	3.33 (s)	7.47 (s)	7.49 (d)	7.77 (d)	9.41 (s)
	9	7.77 (d)	7.50 (d)	-	7.95 (s)	8.24 (d)	8.37 (d)	12.13 (s)
	10	7.63 (d)	7.27 (d)	3.35 (s)	8.25 (s)	8.16 (d)	8.23 (d)	12.08 (s)

Teorik hesaplamalarda * (Şekil 4.39) sembolü ile gösterilen hidrojen atomlarının kimyasal kaymaları Çizelge 5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.39. 6-10 bileşikleri $^1\text{H-NMR}$ analizi için moleküldeki hidrojen sayıları

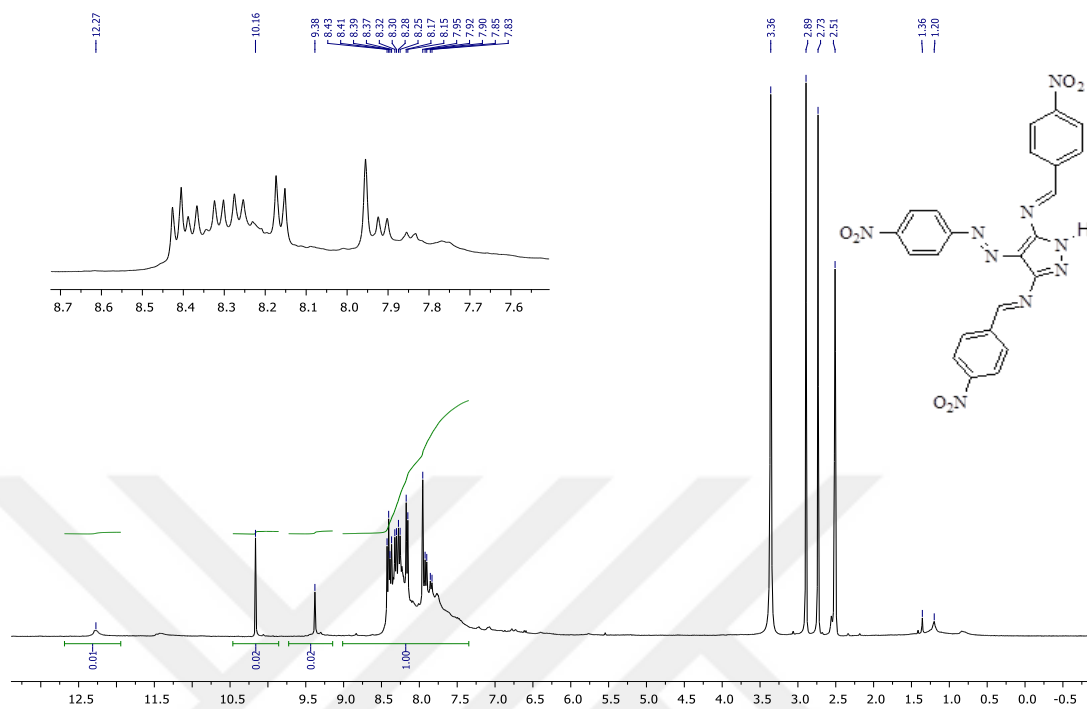


Şekil 4.40. Bileşik 6'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

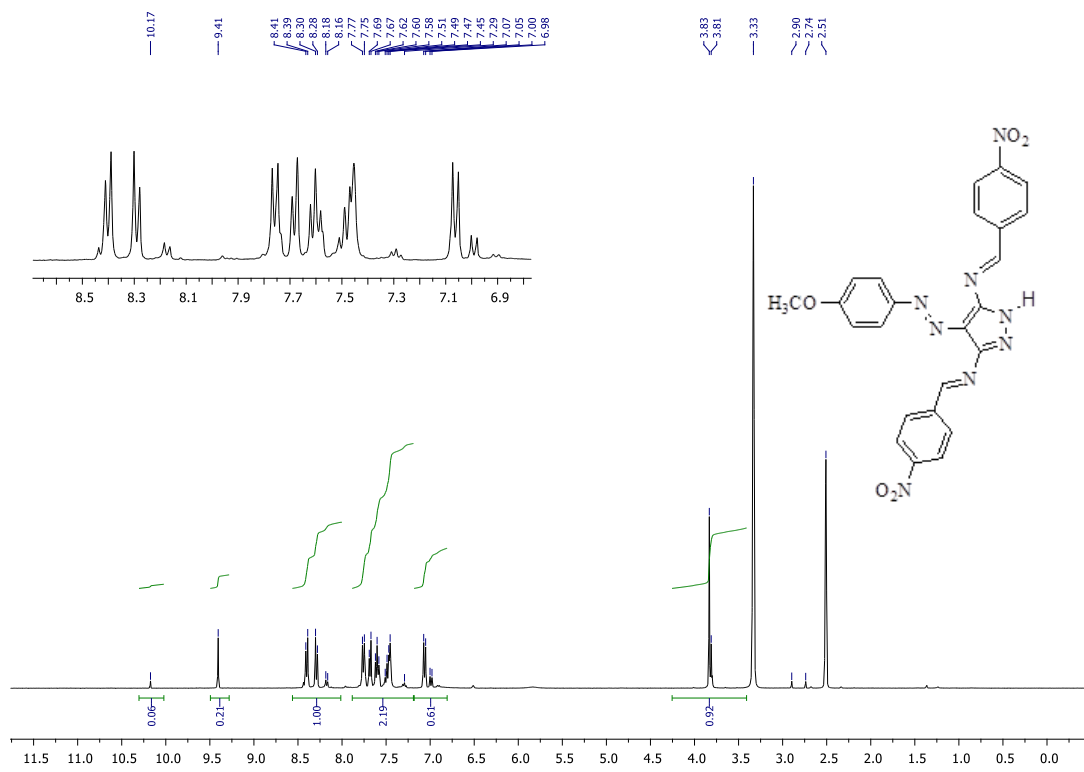
6 numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.40) 7.96 ppm'deki tekli pik imin protonu (H4) olarak gözlenmiştir. 10.17 ppm'deki tekli pikin, -NH proton sinyaline ait olduğu tespit edilmiştir. NO_2 grubuna bitişik fenil halkasındaki protonlar (H5 ve H6) 7.73-8.24 ppm'de ikili pikler olarak gözlenmiştir. Fenil halkasındaki H3 protonu, 6.88 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir.

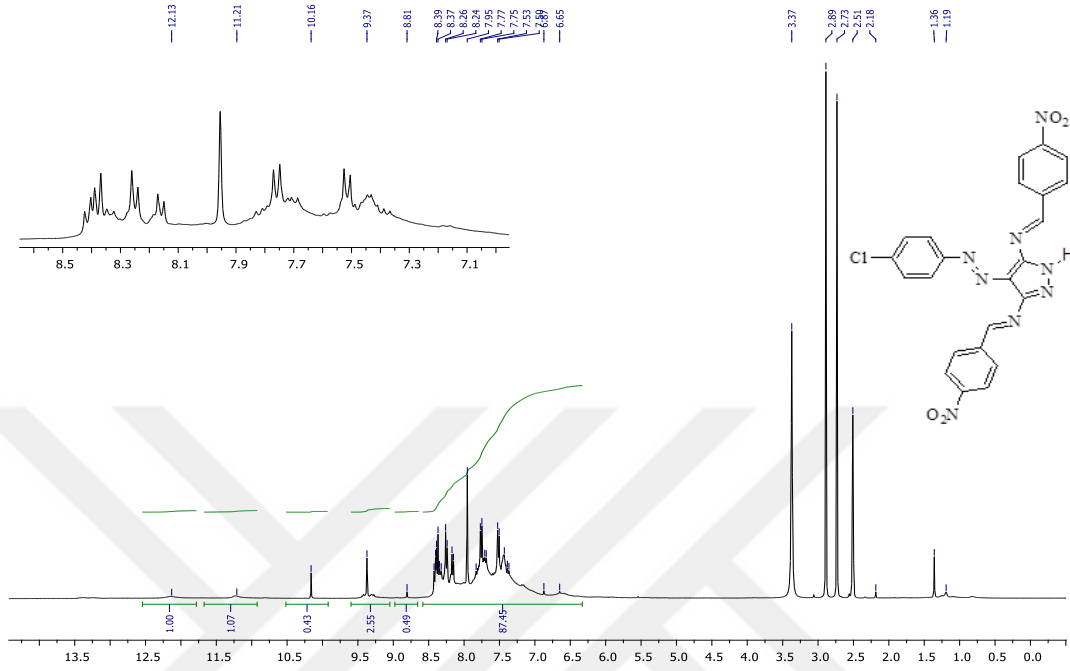
Bileşik 7'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.41) 7.95 ppm'deki tekli pikin imin protonu (H4) olduğu tespit edilmiştir. -NH protonlarının sinyali 12.27 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir. H1 ve H2 protonları 7.63-7.90 ppm aralığında gözlenmiştir. R grubunda proton bulunmadığı için herhangi bir pik tespit edilememiştir.

Bileşik 8'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.42) imin protonu (H4) 7.47 ppm'de tekli pik olarak tespit edilmiştir. 9.41 ppm'deki tekli pikin -NH proton sinyaline ait olduğu gözlenmiştir. NO_2 grubuna bitişik fenil halkasındaki protonlar (H5 ve H6) 7.49-7.77 ppm'de ikili pikler olarak ortaya çıkmıştır. Metoksi grubuna bağlı protonlar (-R) 3.33 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.41. Bileşik 7'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

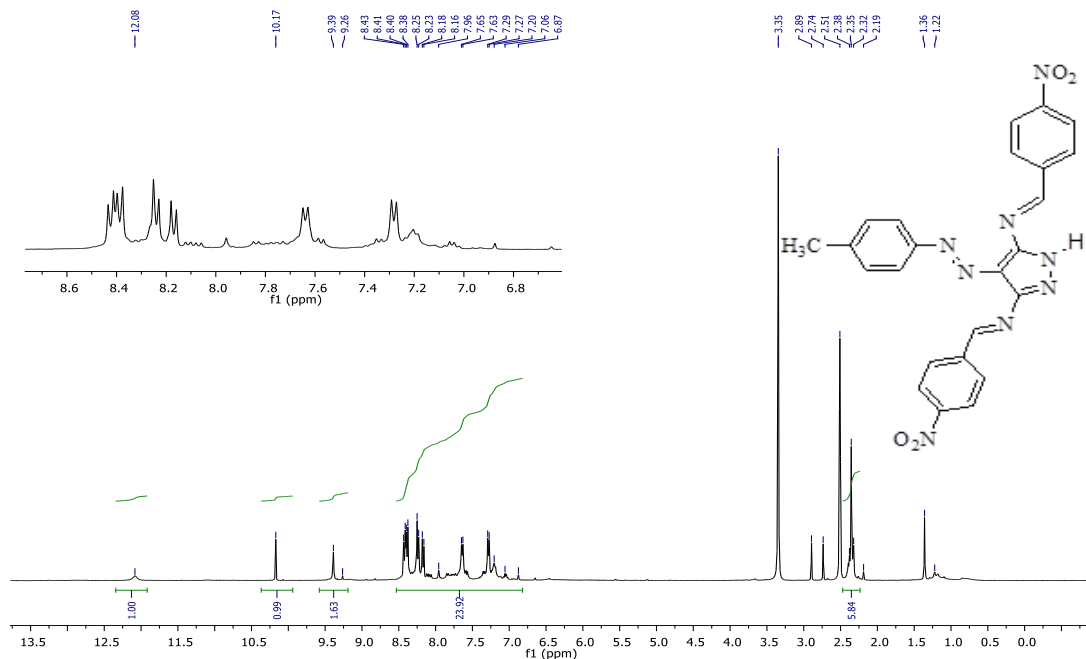




Şekil 4.43. Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.42. Bileşik 8'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

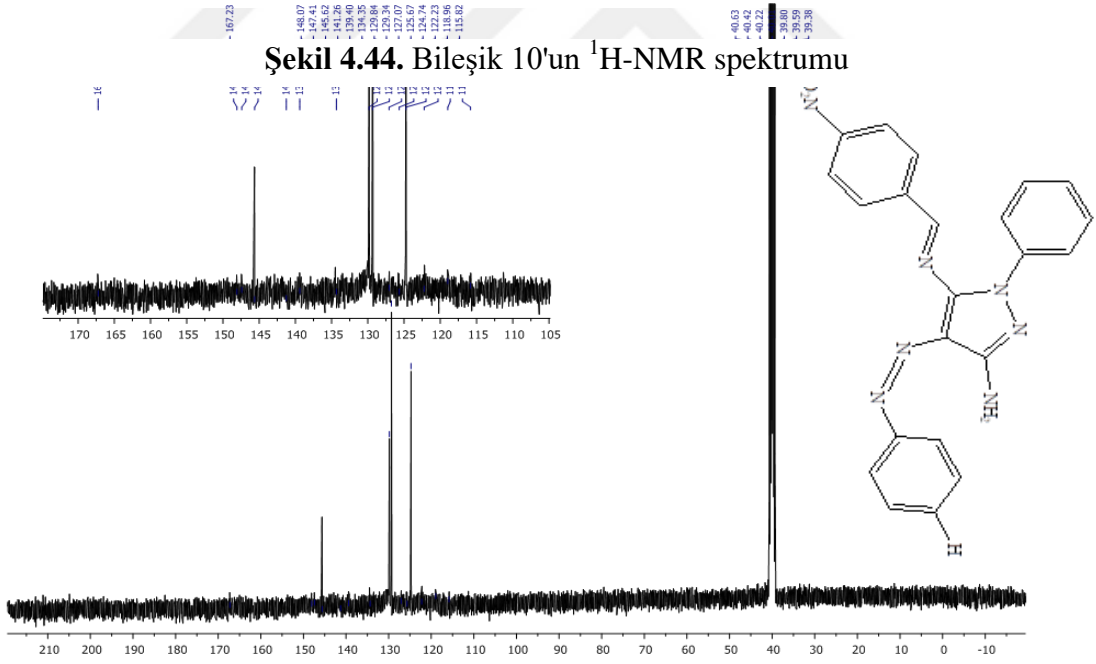
9 numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.43) 7.95 ppm'deki yayvan tekli pi imin protonu olarak gözlenmiştir. 12.13 ppm'deki tekli pikin, -NH proton sinyaline ait olduğu tespit edilmiştir.



Bileşik 10'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.44) imin protonu 8.25 ppm'de tekli pik olarak tespit edilmiştir. 12.08 ppm'de tekli pikin -NH proton sinyaline ait olduğu gözlenmiştir. Metil grubuna bağlı protonlar (-R) 3.35 ppm'de tekli pik olarak tespit edilmiştir.

4.2.3.2. $^{13}\text{C-NMR}$ çalışmaları

Pirazol Schiff bazlarının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda gösterildiği gibi, imin karbon atomları literatür verilerine (Rocha ve ark., 2017) göre 167.09–159.93 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 4.45). Aromatik karbon atomları benzer alanlardan dolayı üst üste binmiş ve 157.58-114.99 ppm aralığında değişmiştir. 55.97 ppm'deki sinyaller, bileşik 3 için metoksi grubunun karbon değişimlerine atanır. Bileşik 5'in metilen karbon atomu, 21.39 ppm'de gözlemlenir.

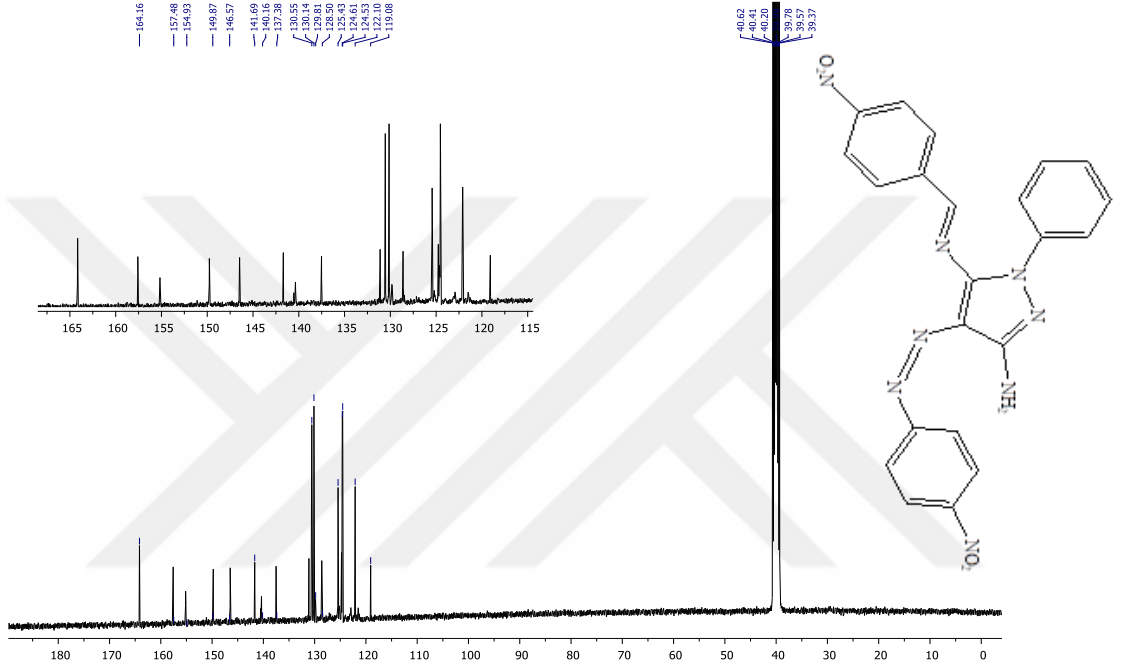


Şekil 4.45. Bileşik 1'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

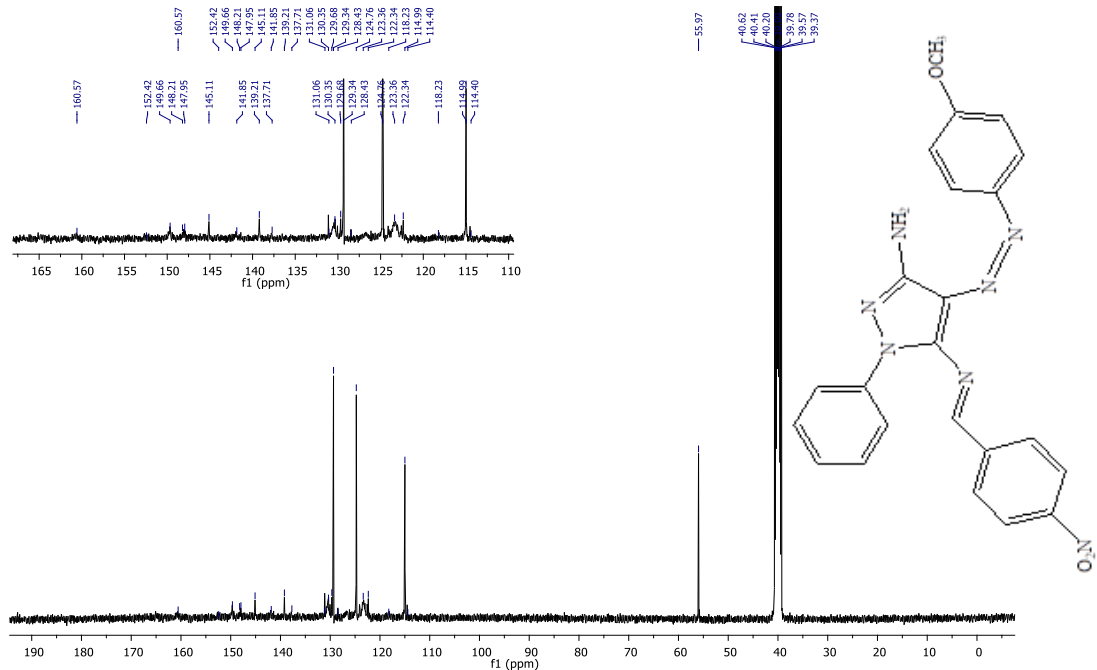
Bileşik 2'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında (Şekil 4.46), imin karbon atomu beklenildiği gibi 164.16 ppm'de tespit edildi. Aynı bölgede üst üste binen 157.58-119.12 ppm'de on beş aromatik karbon atomu tespit edildi. Nitro grubunun elektron çekme etkisine

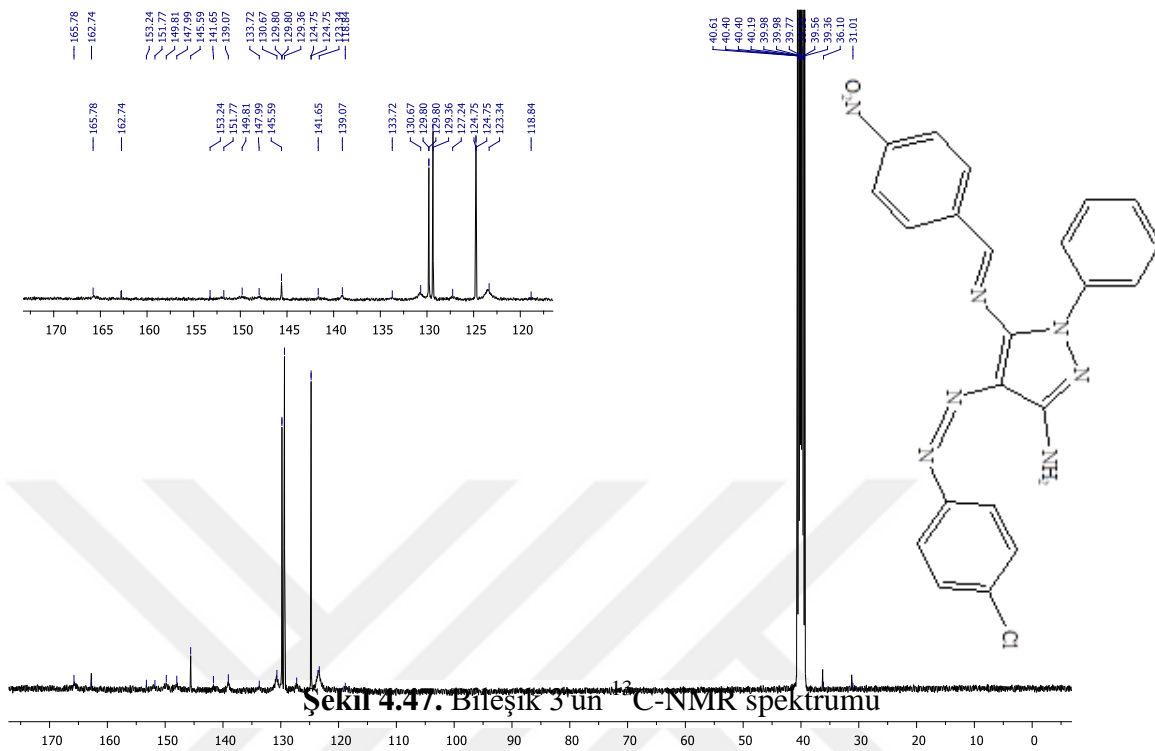
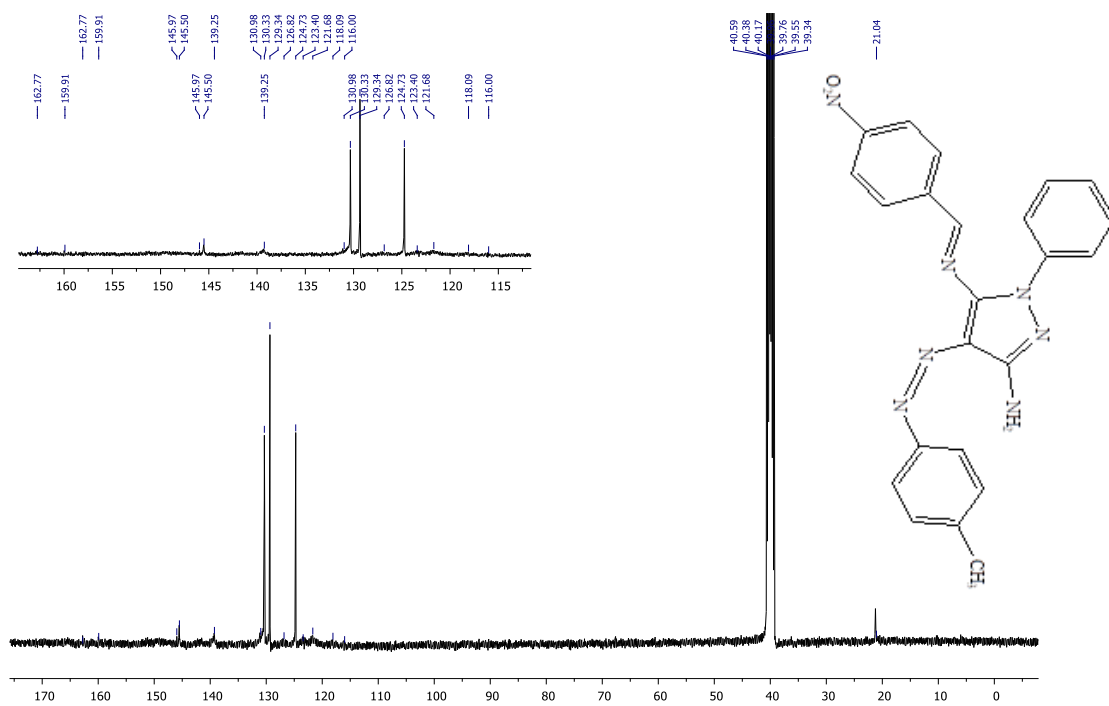
bağlı olarak nitro grubuna bitişik olan iki karbon atomu, daha yüksek frekanslara (alt alan) kaymıştır ve değiştirilmemiş karbon atomları ile karşılaştırıldığında, 157.58 ppm ve 155.16 ppm'de rezonansa girmiştir.

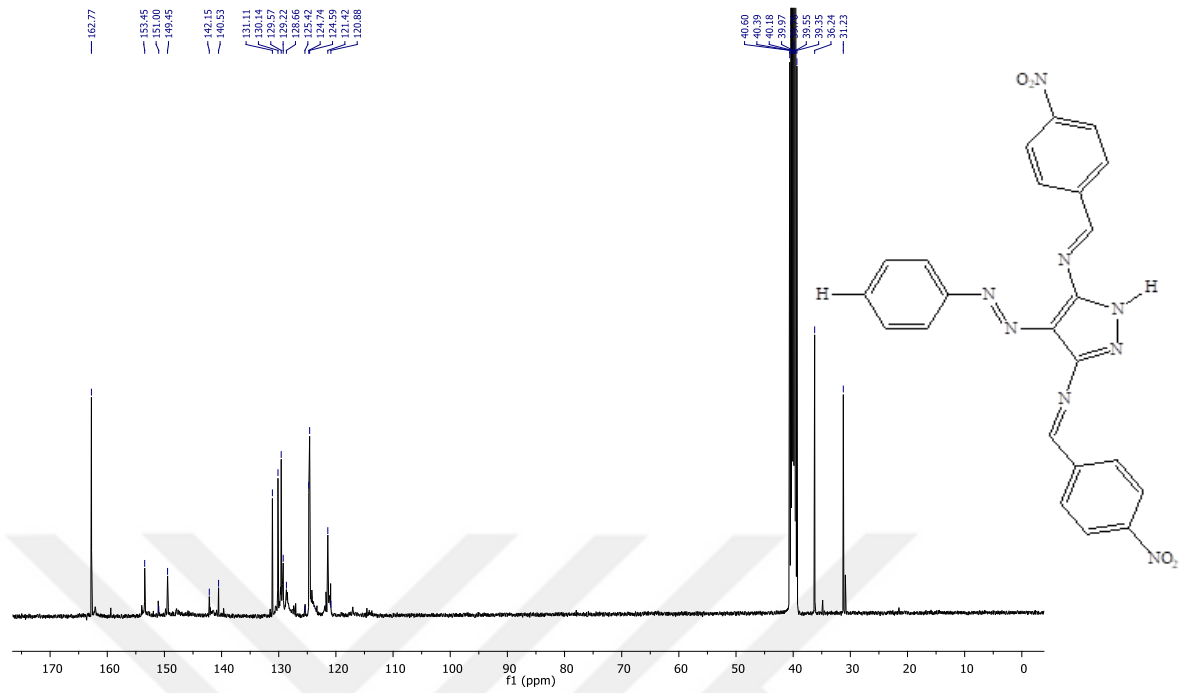
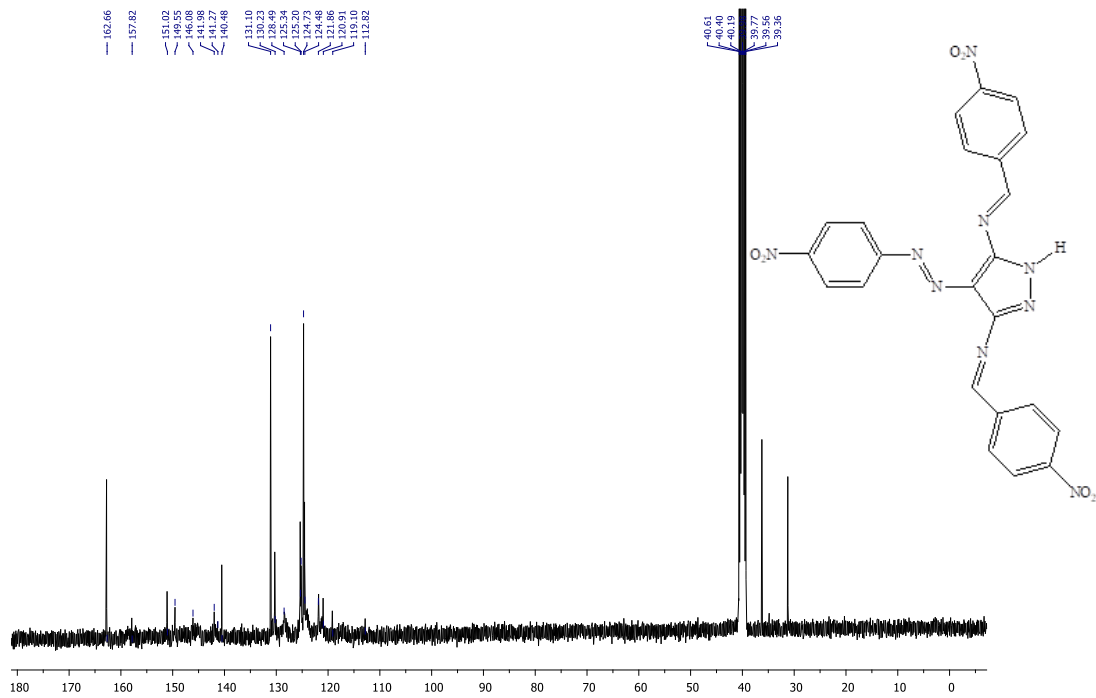
3-10 bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.47, Şekil 4.48, Şekil 4.49, Şekil 4.50, Şekil 4.51, Şekil 4.52, Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'te gösterilmiştir.

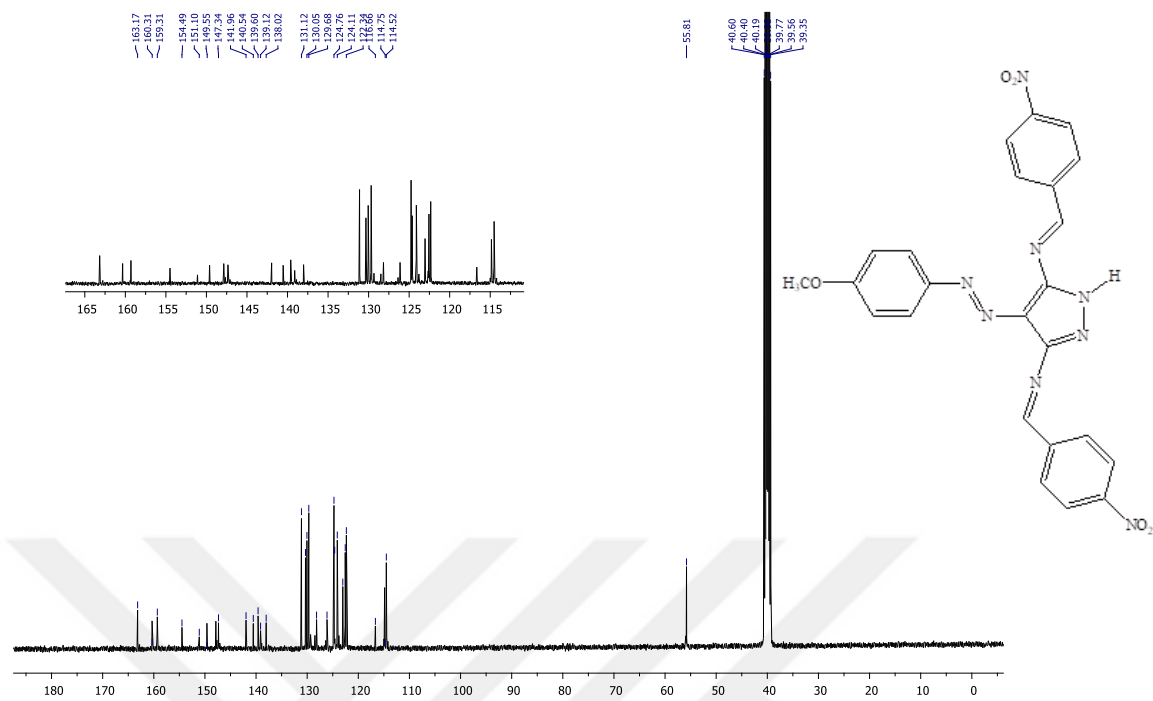


Şekil 4.46. Bileşik 2'nin ^{13}C -NMR spektrumu

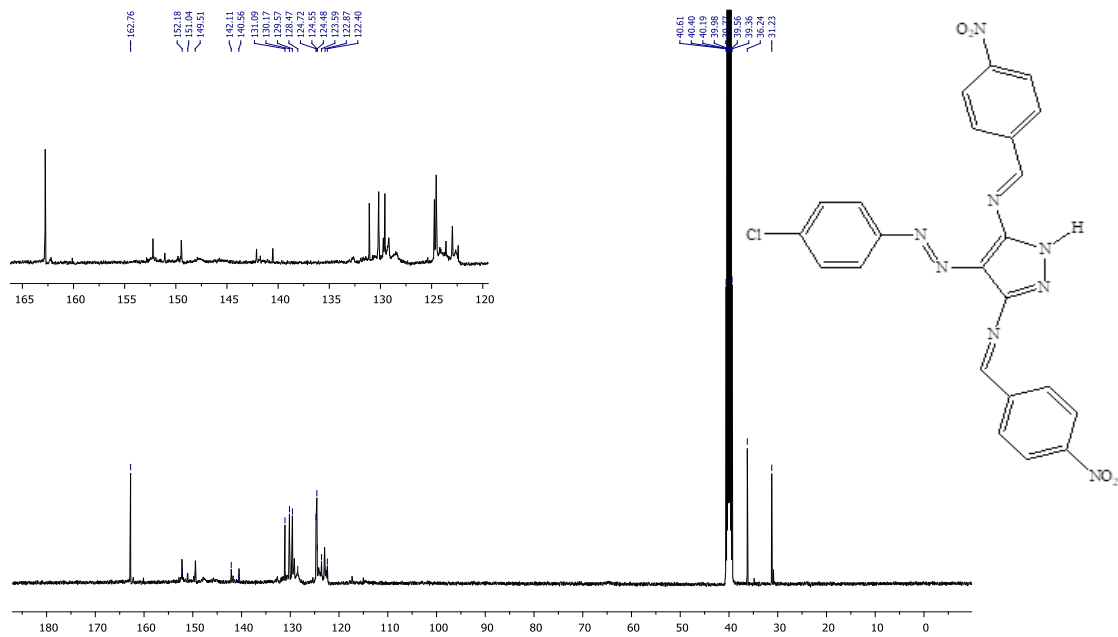


Şekil 4.48. Bileşik 4'ün ^{13}C -NMR spektrumu

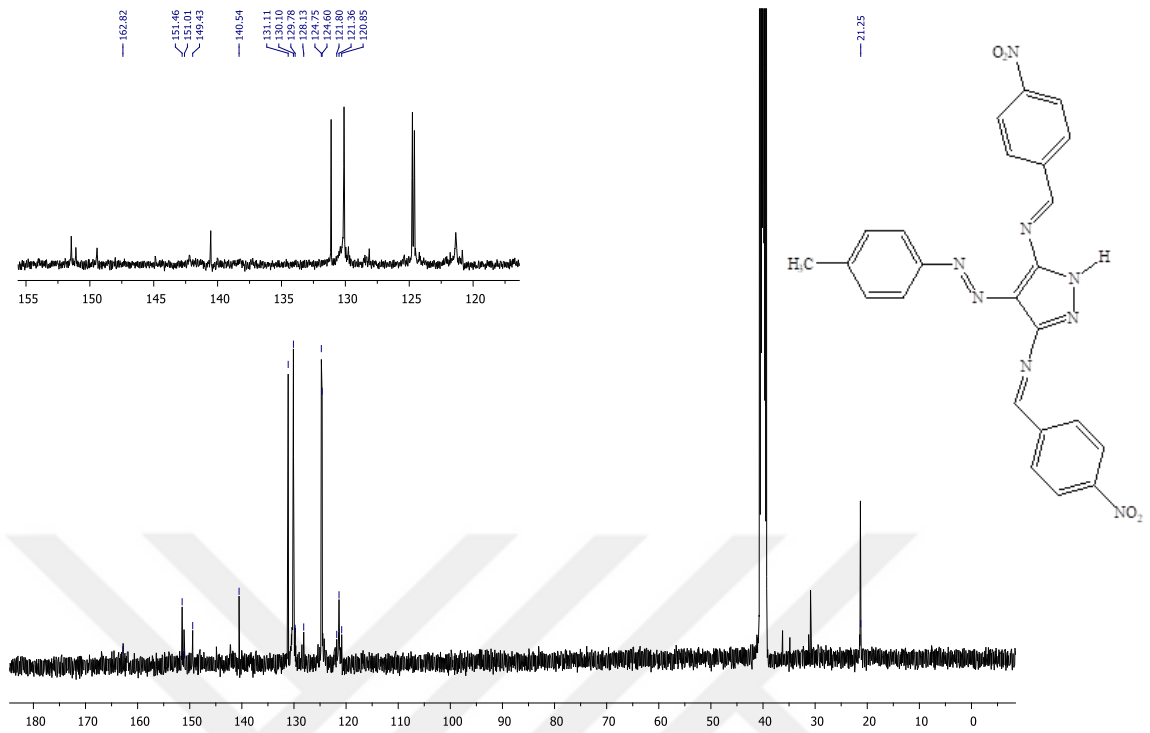
Şekil 4.50. Bileşik 6'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuŞekil 4.51. Bileşik 7'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.52. Bileşik 8'in ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.53. Bileşik 9'un ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.54. Bileşik 10'un ^{13}C -NMR spektrumu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, literatürde yer almayan pirazol türevli Schiff bazlarının eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapı aydınlatmasında UV-Vis spektroskopisi, IR spektroskopisi, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik yöntemleri elementel analiz kullanılmıştır.

Pirazol türevli Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları deneysel ve teorik olarak kloroform (apolar), etanol (polar protik) ve DMF (polar protik) de ayrıca deneysel olarak da DMF içerisinde pH=2 ve pH=12'de incelenmiştir. UV-Vis spektrumunda literatüre uygun olarak, 1-5 nolu bileşikler için 323-441,5 nm aralığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 405-578 nm'de gözlenen $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip iki ana absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

1-5 bileşiklerine ait IR çalışmaları incelendiğinde 3415-3257 cm^{-1} aralığında $-\text{NH}_2$ gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme pikleri saptanmıştır. Buradan da pirazol gruplu Schiff bazlarının 1:1 molar oranında kondenzasyon tepkimesi meydana getirdiği anlaşılmaktadır. 6-10 bileşiklerine ait IR çalışmaları incelendiğinde ise 3179-3282 cm^{-1} aralığında tek dişli $-\text{N-H}$ piki tespit edilirken aynı bölgede $-\text{NH}_2$ grubuna ait iki dişli pikler amin grubunun aldehit ile kondenzasyona uğraması sonucu beklenildiği üzere tespit edilememiştir. Buradan da bileşiklerin 1:2 molar oranında kondenzasyon tepkimesi meydana getirdiği anlaşılmaktadır.

Azo-imin bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 9.41-9.35 ppm'de görülen piklerin amin protonlarına ait olduğu saptanmıştır. Sterik engelden dolayı 1-5 bileşiklerinin yapısındaki tek bir amino grubunun Schiff bazı oluşturduğu anlaşılmaktadır. 6-10 bileşiklerinin deneysel $^1\text{H-NMR}$ verileri incelendiğinde imin protonları, tekli bir pik şeklinde 9.41-12.27 ppm'de tespit edilmiştir. Yapıda amino grubuna rastlanmamasından dolayı iki amino grubunun da Schiff bazı oluşturduğu anlaşılmaktadır.

Elde edilen bileşiklerin boyarmadde özellikleri incelenerek ve haslık analizleri gerçekleştirilebilir.

Pirazol türevlerinin ve Schiff bazlarının anti-mikrobiyal özellikleri incelenerek ilaç olarak kullanımları araştırılabilir.

Boyarmadde ve Schiff bazlarının elektrokimyasal özellikleri ve korozyona karşı aktif olup olmadığı incelenebilir.



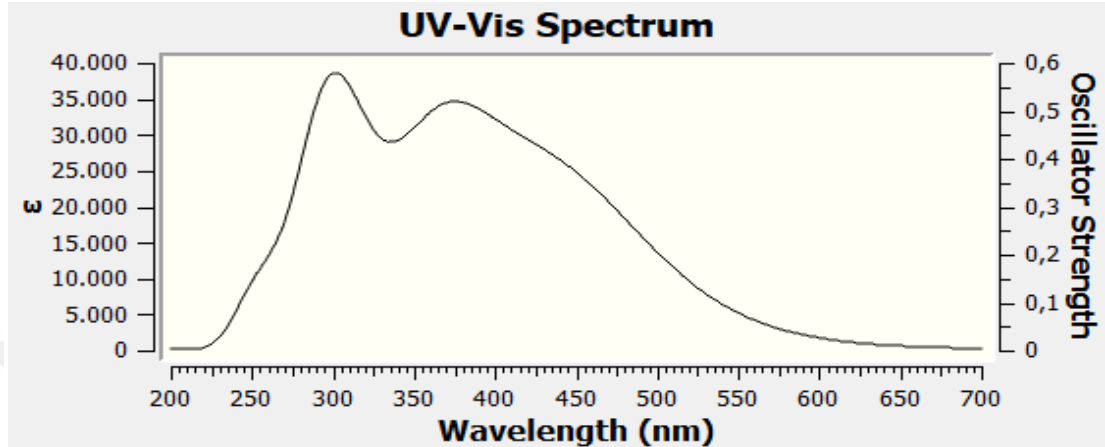
KAYNAKLAR

- Balachander, R., Manimekalai, A., 2017. Synthesis, spectral and computational analysis of 2-(N -bromoalkoxy)-5-(phenylazo)benzaldehydes and their oximes. *Journal of Molecular Structure* 1134, 552–562.
- Biradar, S., Kasugai, R., Kanoh, H., Nagao, H., Kubota, Y., Funabiki, K., Shiro, M., Matsui, M., 2016. Liquid azo dyes. *Dyes and Pigments* 125, 249–258.
- Boyer J.H., R.C. Elderfield, John Wiley, 1961. *Heterocyclic Compounds*, New York.
- Cuenú, F., Muñoz-Patiño, N., Torres, J.E., Abonia, R., Toscano, R.A., Cobo, J., 2017. The new 3-(tert -butyl)-1-(2-nitrophenyl)-1 H -pyrazol-5-amine: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Structure* 1148, 557–567.
- Cuenú, F., Londoño-Salazar, J., Torres, J.E., Abonia, R., D’Vries, R.F., 2018. Synthesis, structural characterization and theoretical studies of a new Schiff base 4-(((3-(tert-Butyl)-(1-phenyl)pyrazol-5-yl) imino)methyl)phenol. *Journal of Molecular Structure* 1152, 163–176.
- Deshmukh, M.S., Sekar, N., 2014. A combined experimental and TD-DFT investigation of three disperse azo dyes having the nitroterephthalate skeleton. *Dyes and Pigments* 103, 25–33.
- Kıvrak, A., 2011. Development of new methods for the synthesis of pyrazoles, 4-Iodopyrazoles, Isoxazoles and 1,2,4-Oxadiazoles. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/ ANKARA, The graduate school of natural and applied sciences of middle east technical university.
- Lv, X.-H., Ren, Z.-L., Li, D.-D., Ruan, B.-F., Li, Q.-S., Chu, M.-J., Ai, C.-Y., Liu, D.-H., Mo, K., Cao, H.-Q., 2017. Discovery of novel double pyrazole Schiff base derivatives as anti-tobacco mosaic virus (TMV) agents. *Chinese Chemical Letters* 28, 377–382.
- Malladi, S., Isloor, A.M., Isloor, S., Akhila, D.S., Fun, H.-K., 2013. Synthesis, characterization and antibacterial activity of some new pyrazole based Schiff bases. *Arabian Journal of Chemistry* 6, 335–340.
- Mandal, S., Saha, R., Saha, M., Pradhan, R., Butcher, R.J., Saha, N.C., 2016. Synthesis, crystal structure, spectral characterization and photoluminescence property of three Cd(II) complexes with a pyrazole based Schiff-base ligand. *Journal of Molecular Structure* 1110, 11–18.
- Mondal, A.S., Pramanik, A.K., Patra, L., Manna, C.K., Mondal, T.K., 2017(a). Synthesis and characterization of a new zinc(II) complex with tetradentate azo-thioether ligand:

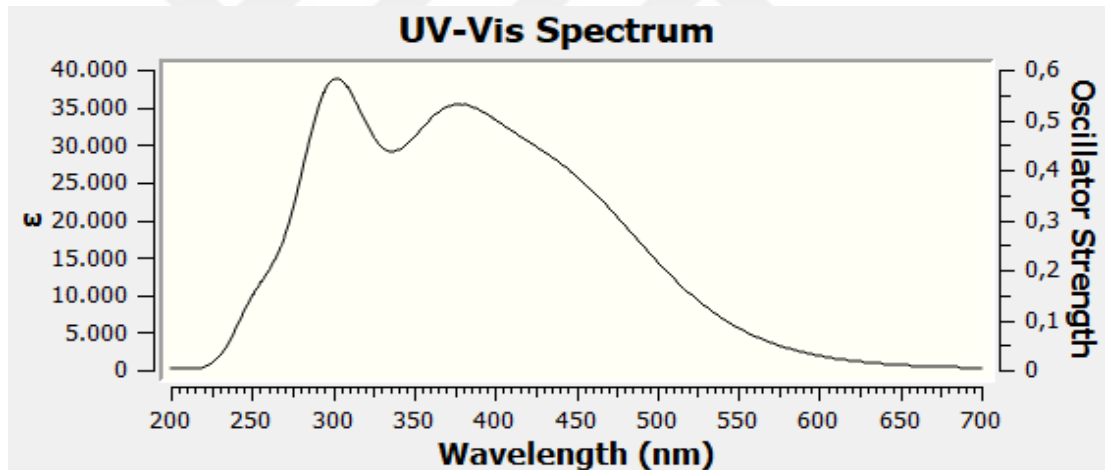
- X-ray structure, DNA binding study and DFT calculation. *Journal of Molecular Structure* 1146, 146–152.
- Mondal, S., Mandal, S.M., Mondal, T.K., Sinha, C., 2017(b). Spectroscopic characterization, antimicrobial activity, DFT computation and docking studies of sulfonamide Schiff bases. *Journal of Molecular Structure* 1127, 557–567.
- Özkınalı, S., Gür, M., Şener, N., Alkın, S., Çavuş, M.S., 2018. Synthesis of new azo schiff bases of pyrazole derivatives and their spectroscopic and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure* 1174, 74–83.
- 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.
- Ribeiro, N., Roy, S., Butenko, N., Cavaco, I., Pinheiro, T., Alho, I., Marques, F., Avecilla, F., Costa Pessoa, J., Correia, I., 2017. New Cu(II) complexes with pyrazolyl derived Schiff base ligands: Synthesis and biological evaluation. *Journal of Inorganic Biochemistry* 174, 63–75.
- Rocha, M., Di Santo, A., Echeverría, G.A., Piro, O.E., Cukiernik, F.D., Ulic, S.E., Gil, D.M., 2017. Supramolecular self-assembly of a new multi-conformational Schiff base through hydrogen bonds: Crystal structure, spectroscopic and theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure* 1133, 24–36.
- Saha, N.C., Mandal, S., Das, M., Khatun, N., Mitra, D., Samanta, A., Slawin, A.M.Z., Butcher, R.J., Saha, R., 2014. Synthesis, characterization, X-ray crystallography and antimicrobial activities of new Co(III) and Cu(II) complexes with a pyrazole based Schiff base ligand. *Polyhedron* 68, 122–130.
- Solomons, T.G., Fryhle, C.B., 2000. *Organik Kimya*. 7. Mart Yayıncılık, İstanbul, 745 p.
- 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* 137, 892–898.
- Vlasenko, V.G., Garnovskii, D.A., Aleksandrov, G.G., Makarova, N.I., Levchenkov, S.I., Trigub, A.L., Zubavichus, Y.V., Uraev, A.I., Koshchlenko, Y.V., Burlov, A.S., 2017. Mixed ligand metal-complexes of tridentate N, N, S pyrazole containing Schiff base and 2-amino-1-ethylbenzimidazole: Synthesis, structure, spectroscopic studies and quantum-chemical calculations. *Polyhedron* 133, 245–256.
- 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* 1123, 305–310.

EKLER

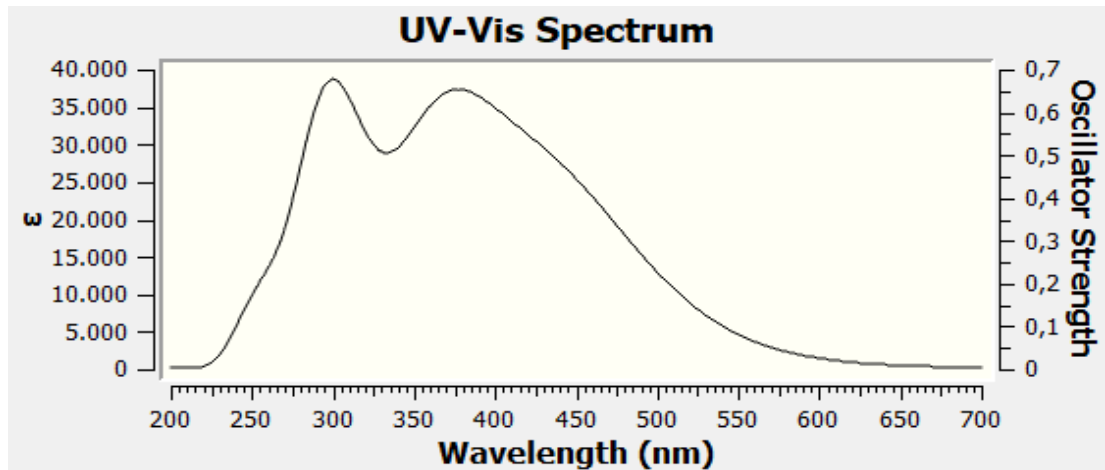
EK –1. 1, 2, 3, 4 ve 5 Nolu Bileşiklerinin Etanol, DMF ve Kloroform içerisindeki UV-Vis Spektrumları



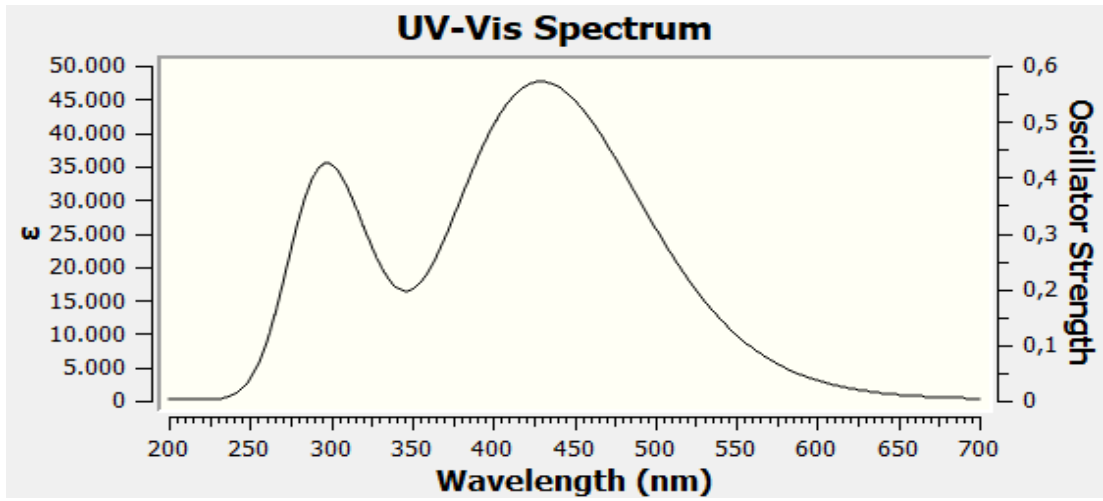
Şekil E 1.1. Bileşik 1'in Etanol içindeki UV-Vis spektrumu



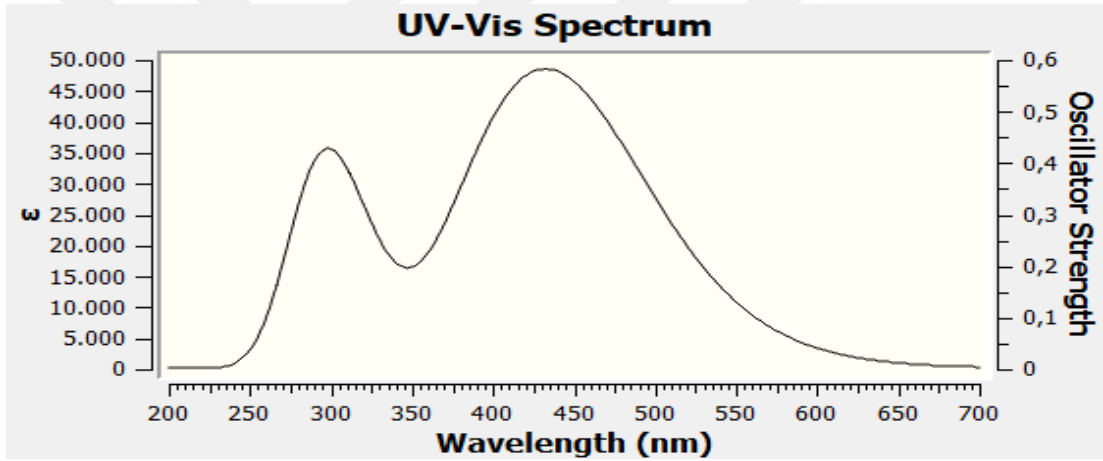
Şekil E 1.2. Bileşik 1'in DMF içindeki UV-Vis spektrumu



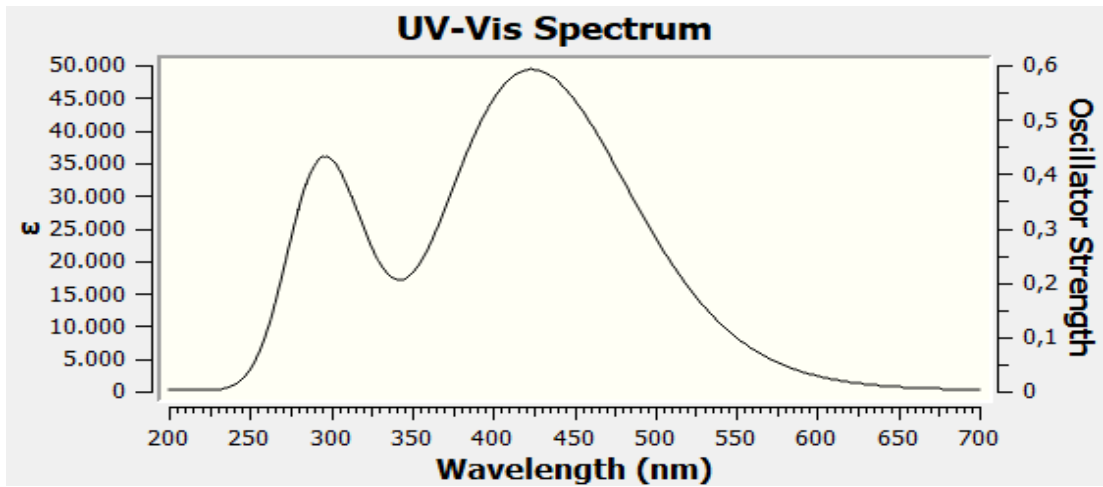
Şekil E 1.3. Bileşik 1'in Kloroform içindeki UV-Vis spektrumu



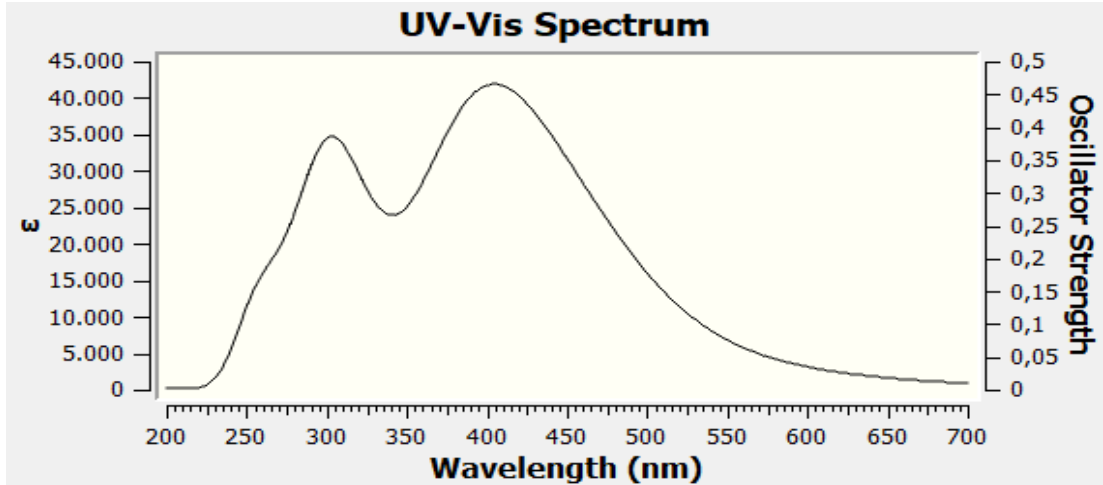
Şekil E 1.4. Bileşik 2'nin Etanol içindeki UV-Vis spektrumu



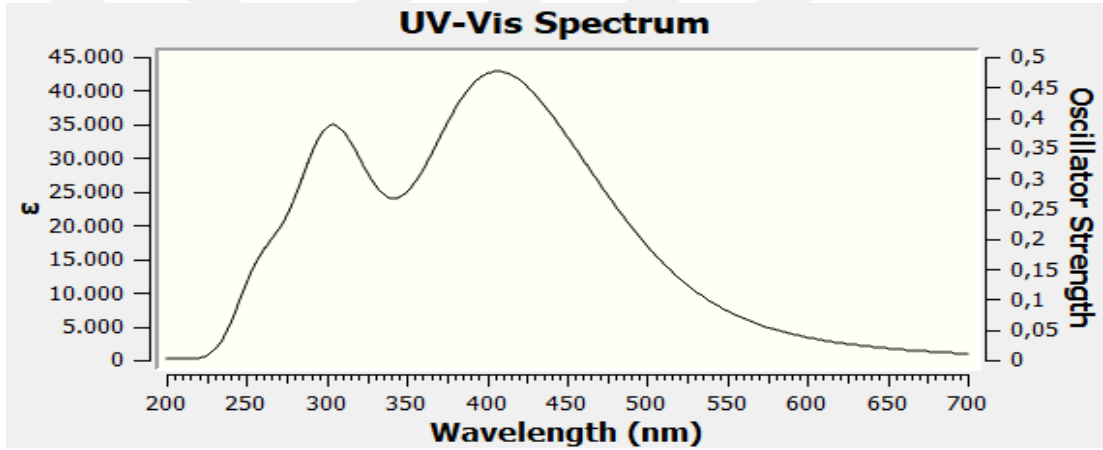
Şekil E 1.5. Bileşik 2'nin DMF içindeki UV-Vis spektrumu



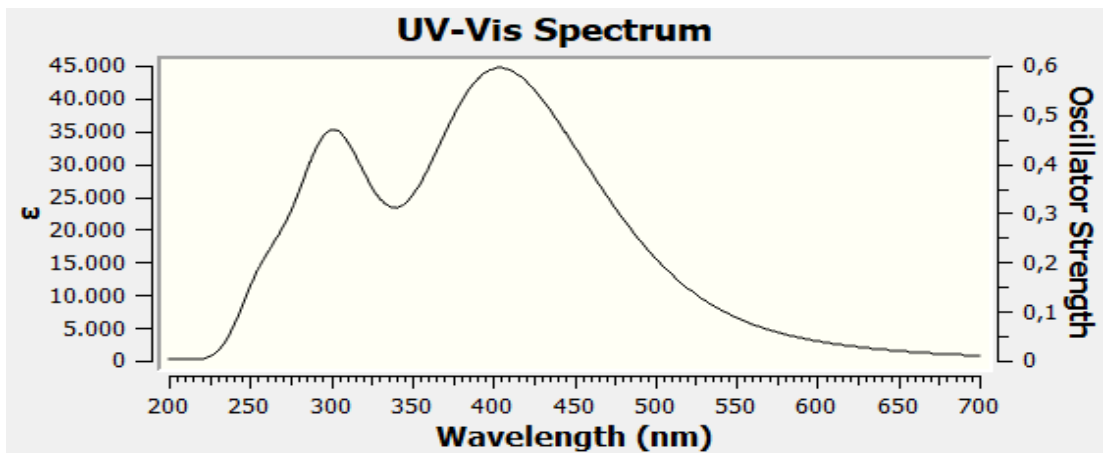
Şekil E 1.6. Bileşik 2'nin Kloroform içindeki UV-Vis spektrumu



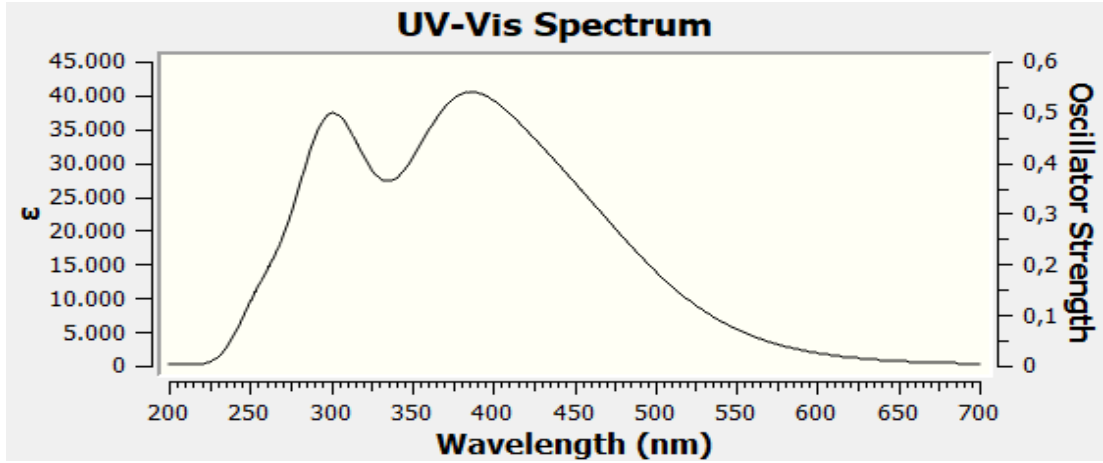
Şekil E 1.7. Bileşik 3'ün Etanol içindeki UV-Vis spektrumu



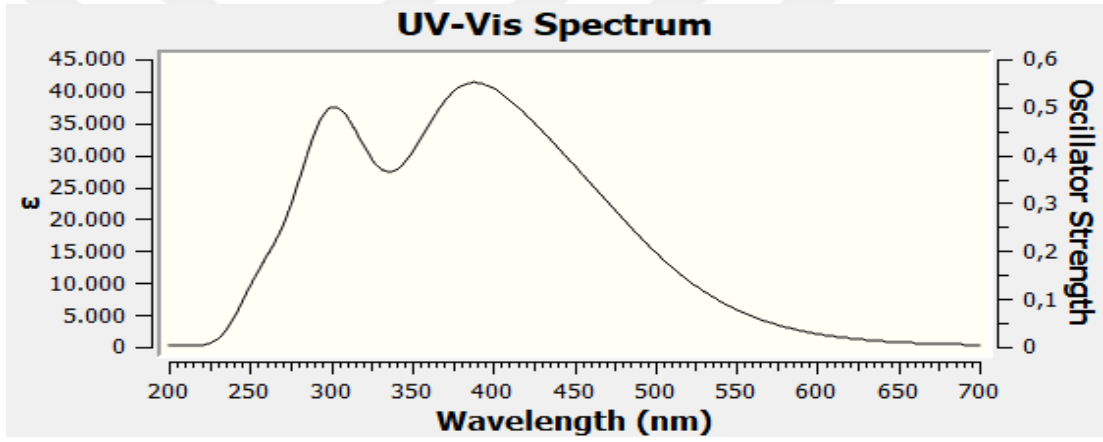
Şekil E 1.8. Bileşik 3'ün DMF içindeki UV-Vis spektrumu



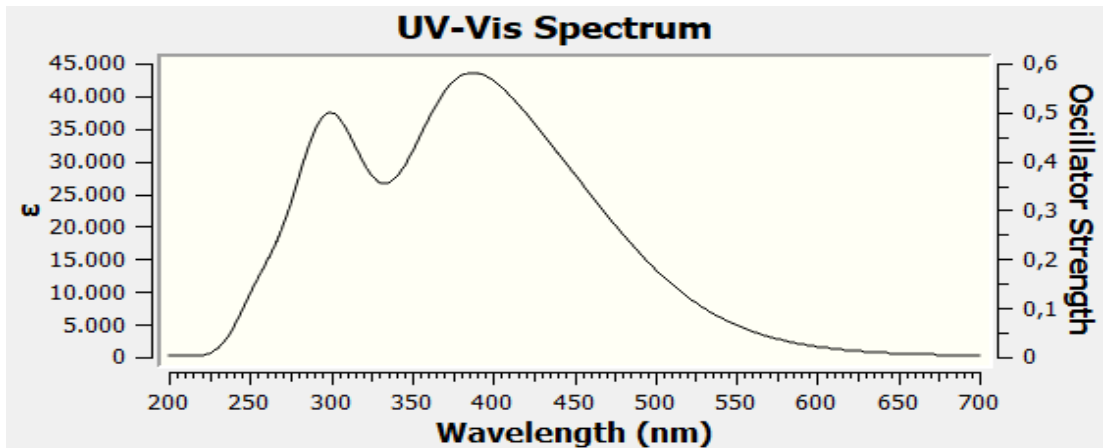
Şekil E 1.9. Bileşik 3'ün Kloroform içindeki UV-Vis spektrumu



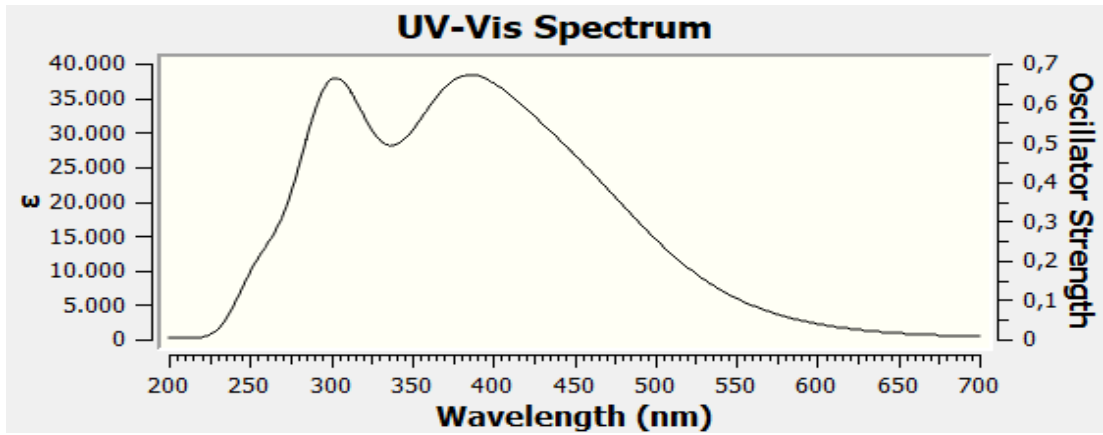
Şekil E 1.10. Bileşik 4'ün Etanol içindeki UV-Vis spektrumu



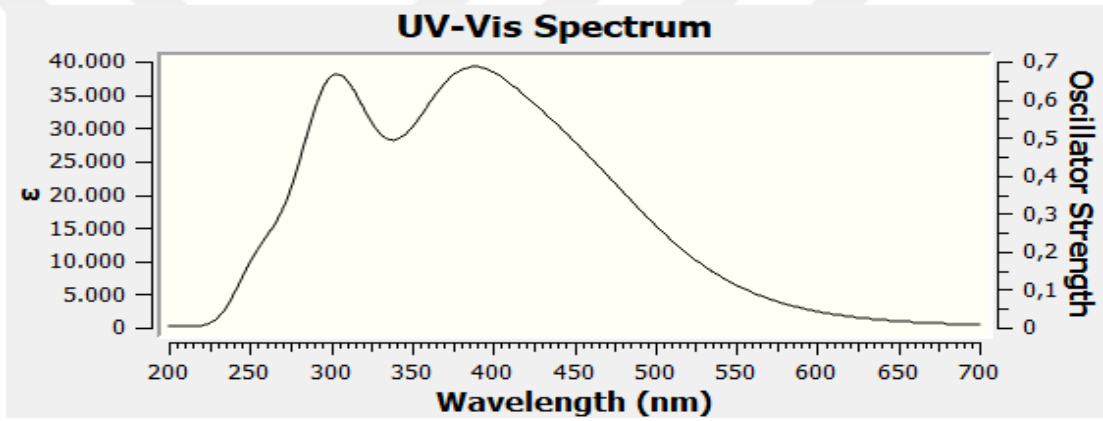
Şekil E 1.11. Bileşik 4'ün DMF içindeki UV-Vis spektrumu



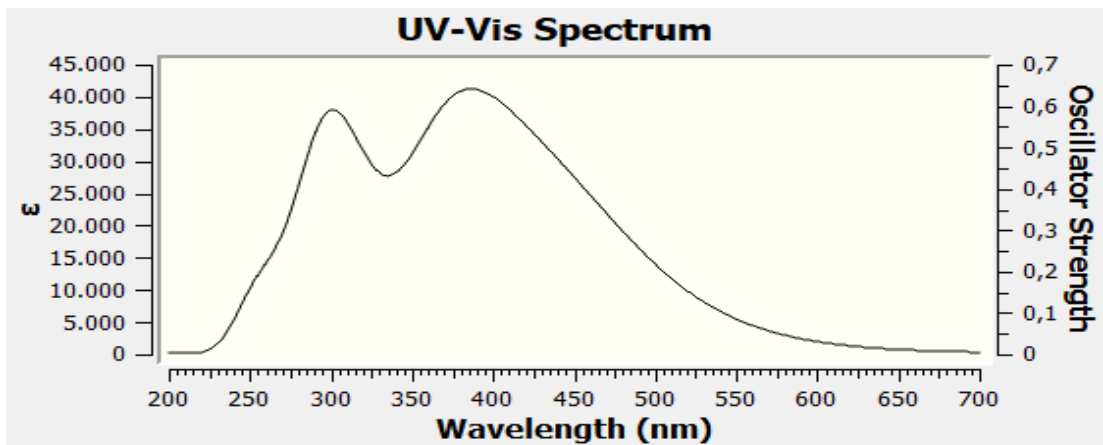
Şekil E 1.12. Bileşik 4'ün Kloroform içindeki UV-Vis spektrumu



Şekil E 1.13. Bileşik 5'in Etanol içindeki UV-Vis spektrumu



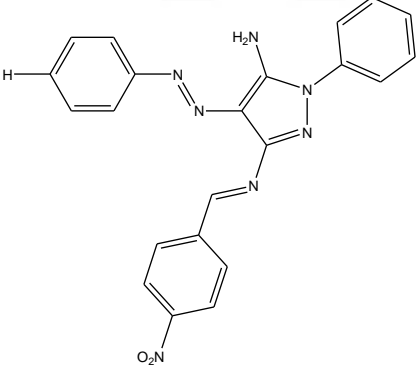
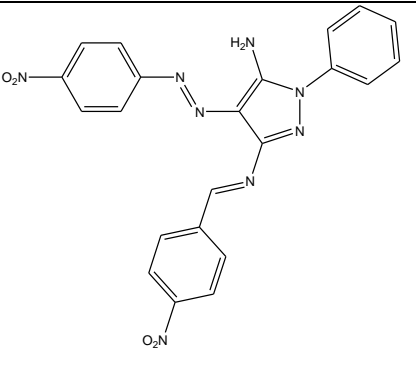
Şekil E 1.14. Bileşik 5'in DMF içindeki UV-Vis spektrumu



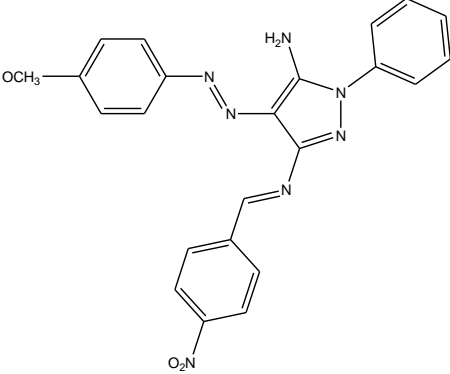
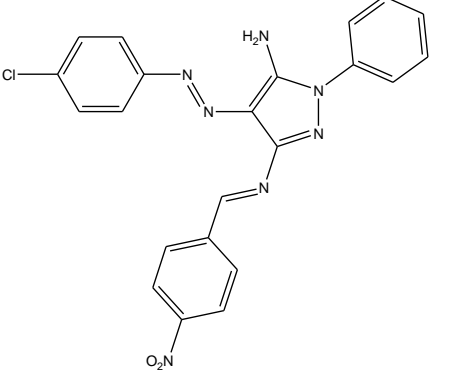
Şekil E 1.15. Bileşik 5'in Kloroform içindeki UV-Vis spektrumu

EK-2 Elde Edilen Bileşiklerin Yapısı, Kapalı Formülü, Elementel Analizi ve Rengine Ait Tablo

ÇİZELGE E 1. Elde edilen bileşiklerin yapısı, kapalı formülü, elementel analizi ve rengine ait tablo

Bileşik Yapısı	Kapalı Formülü	Elementel Analiz	Rengi
 <p>The structure shows a 1-phenyl-1H-1,2,4-triazole ring system. At the 5-position of the triazole, there is a formyl group (-CHO) and a 4-aminophenyl group (-C₆H₄-NH₂) attached via a double bond.</p>	C ₁₅ H ₁₄ N ₆	Teorik: %C: 64.23; %H: 4.16; %N: 23.83 Deneysel: %C: 63.52; %H: 4.69; %N:22.97	Sarı
 <p>The structure is similar to the first one, but the 4-aminophenyl group is replaced by a 4-nitrophenyl group (-C₆H₄-NO₂).</p>	C ₁₅ H ₁₃ N ₇ O ₂	Teorik: %C: 57.89; %H: 3.53; %N: 24.55 Deneysel: %C: 57.69; %H: 4.36; %N:23.24	Turuncu

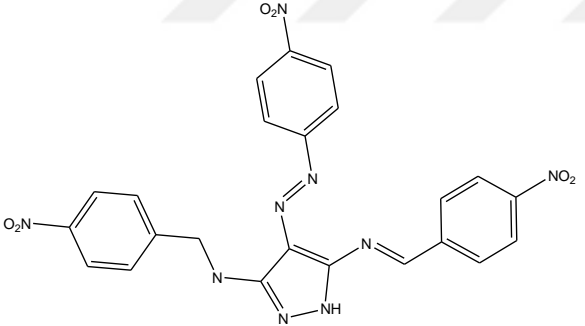
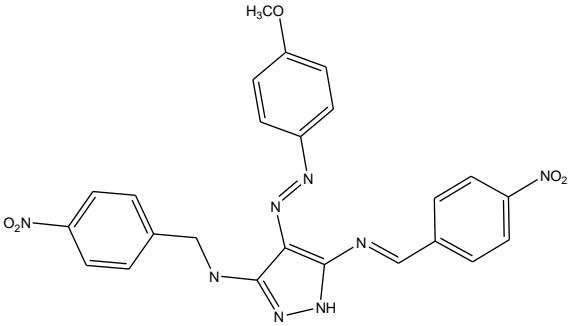
ÇİZELGE E 1'in devamı

Bileşimin Yapısı	Kapalı Formülü	Elementel Analiz	Rengi
	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O	Teorik: %C: 62.58; %H: 4.34; %N: 22.21 Deneysel: %C: 62.56; %H: 4.34; %N:21.93	Turuncu
	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₆	Teorik: %C: 59.26; %H: 3.62; %N: 21.99 Deneysel: %C: 58.97; %H: 3.88; %N:21.85	Sarı

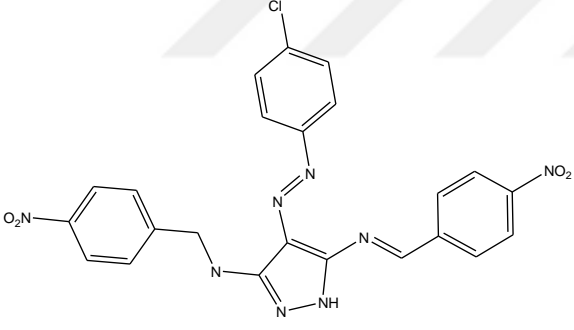
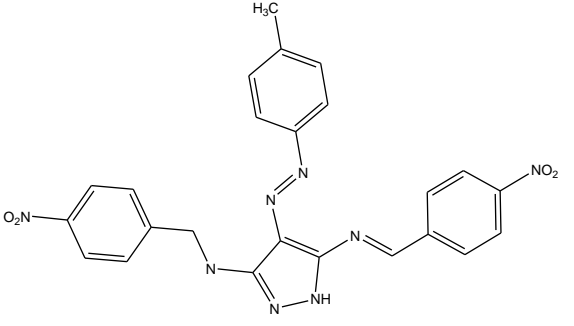
ÇİZELGE E 1'in devamı

Bileşğin Yapısı	Kapalı Formülü	Elementel Analiz	Rengi
	$C_{16}H_{16}N_6$	Teorik: %C: 64.93; %H: 4.50; %N: 23.05 Deneysel: %C: 63.24; %H: 4.75; %N:22.89	Sarı
	$C_9H_{10}N_6$	Teorik: %C: 58.97; %H: 3.44; %N: 23.92 Deneysel: %C: 59.32; %H: 4.63; %N:22.34	Sarı

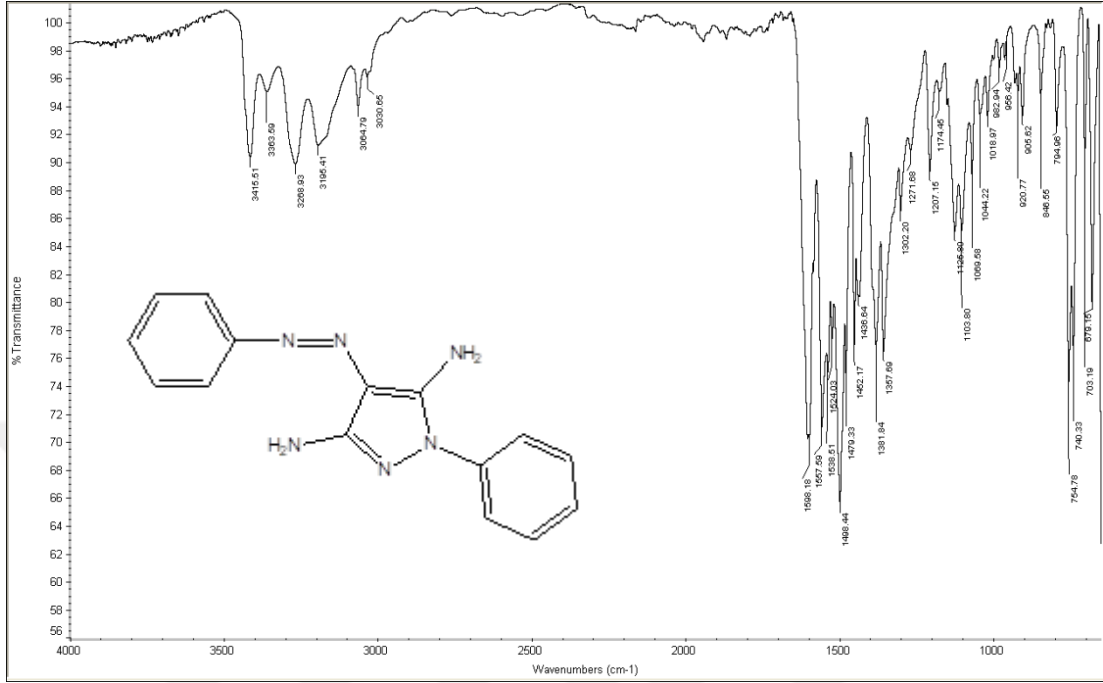
ÇİZELGE E 1'in devamı

Bileşğin Yapısı	Kapalı Formülü	Elementel Analiz	Rengi
	C ₉ H ₉ N ₇ O ₂	Teorik: %C: 53.80; %H: 2.94; %N: 24.55 Deneysel: %C:52.33; %H: 3.47; %N:24.85	Bordo
	C ₁₀ H ₁₂ N ₆ O	Teorik: %C: 57.83; %H: 3.64; %N: 22.48 Deneysel: %C:57.81; %H: 4.01; %N:22.93	Sarı

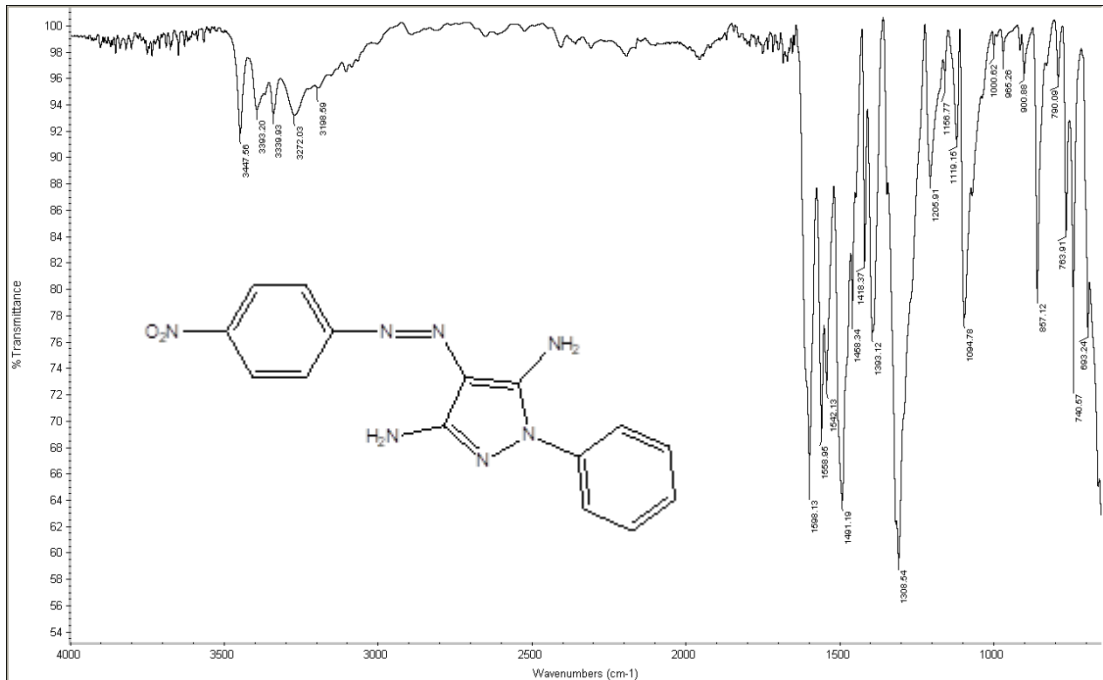
ÇİZELGE E 1'in devamı

Bileşğin Yapısı	Kapalı Formülü	Elementel Analiz	Renği
 <p>The structure shows a central hydrazine ring (1,2,4-triazole) with a 4-nitrophenyl group attached to the nitrogen at position 1, a 4-chlorophenyl group attached to the nitrogen at position 2, and a 4-nitrophenyl group attached to the carbon at position 3.</p>	$C_9H_9ClN_6$	Teorik: %C: 54.93; %H: 3.01; %N: 22.28 Deneysel: %C:54.55; %H: 3.05; %N:22.03	Sarı
 <p>The structure shows a central hydrazine ring (1,2,4-triazole) with a 4-nitrophenyl group attached to the nitrogen at position 1, a 4-methylphenyl group attached to the nitrogen at position 2, and a 4-nitrophenyl group attached to the carbon at position 3.</p>	$C_{10}H_{12}N_6$	Teorik: %C: 59.75; %H: 3.76; %N: 23.23 Deneysel: %C:59.03; %H: 4.76; %N:22.89	Sarı

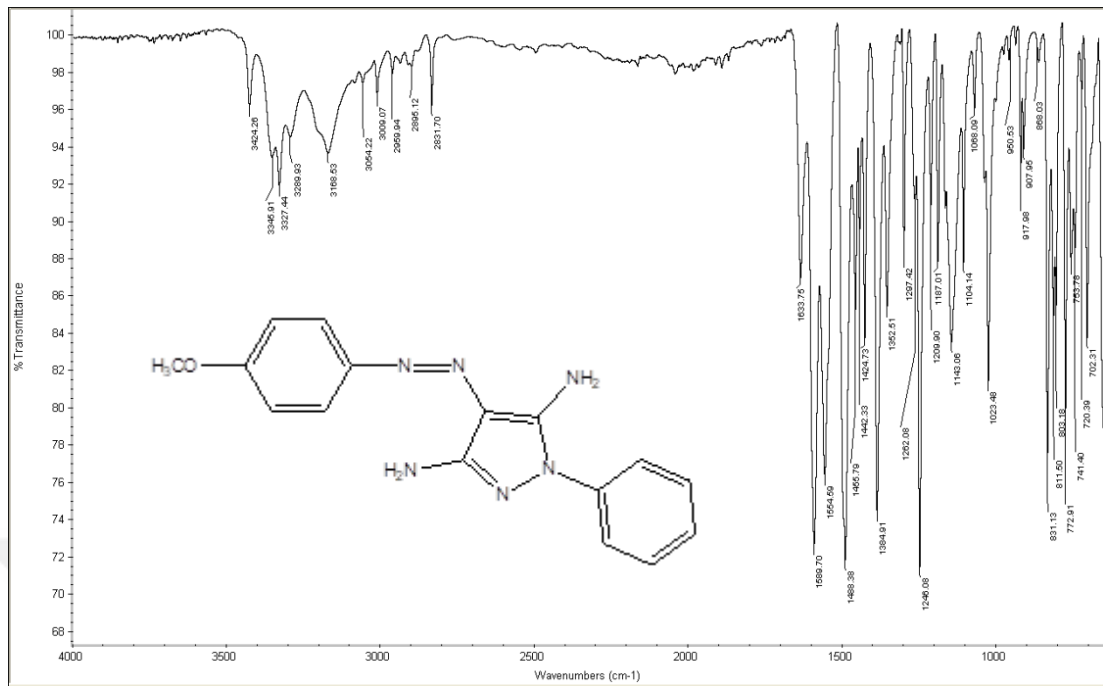
EK –3. Başlangıç Bileşiklerinin IR Spektrumları



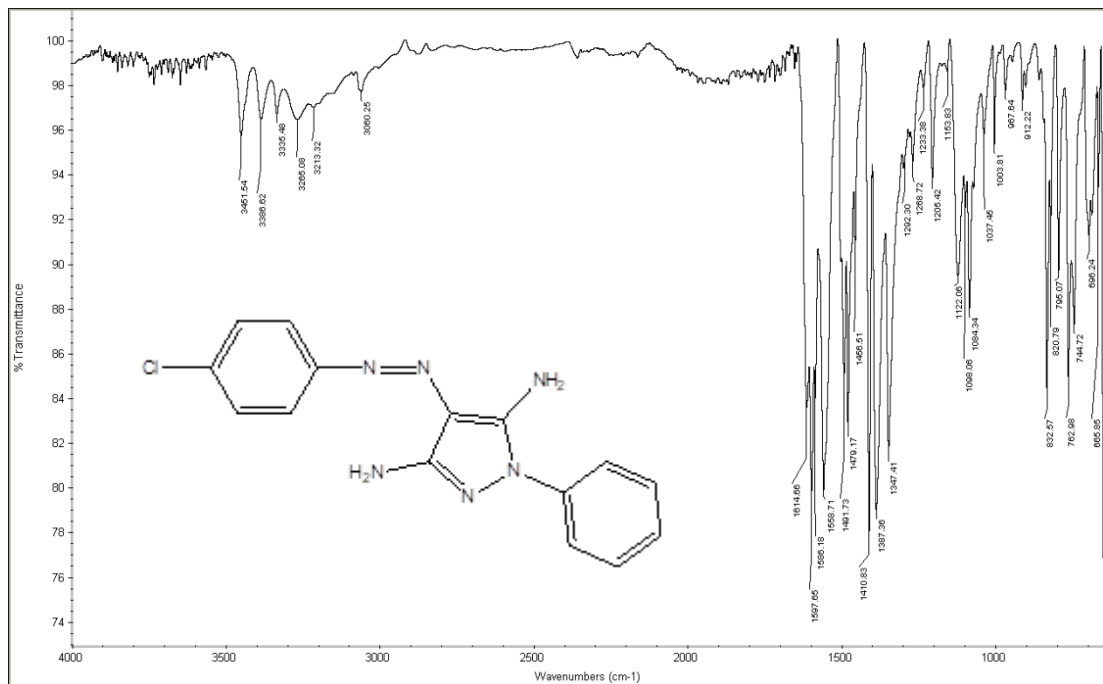
Şekil E 2.1. (E)-1-fenil-4-(fenildiazenil)pirazol-3,5-diamin IR spektrumu



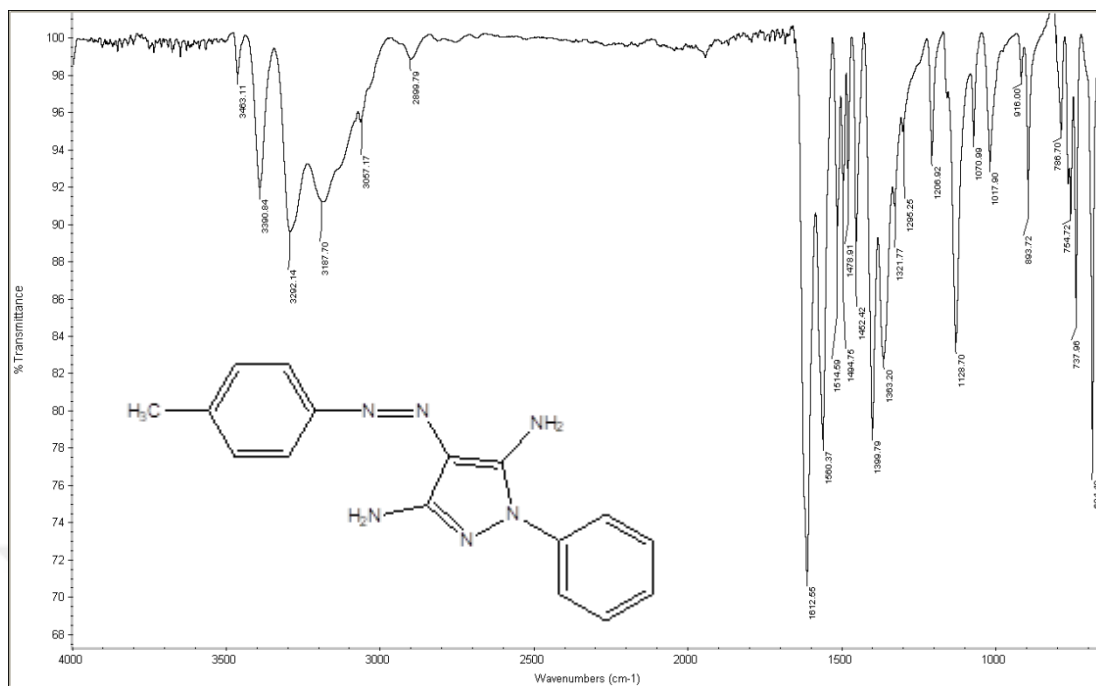
Şekil E 2.2. (E)-4-((p-nitrofenil)diazenil)-1H-fenil-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu



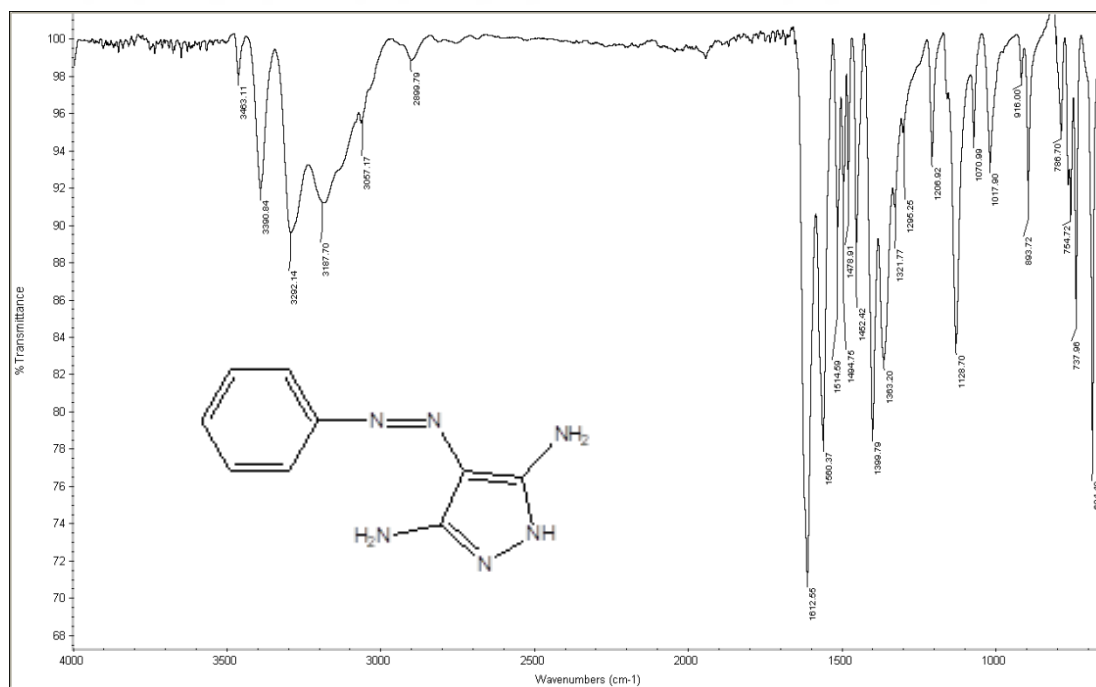
Şekil E 2.3. (*E*)-4-((*p*-metoksifenil) diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu



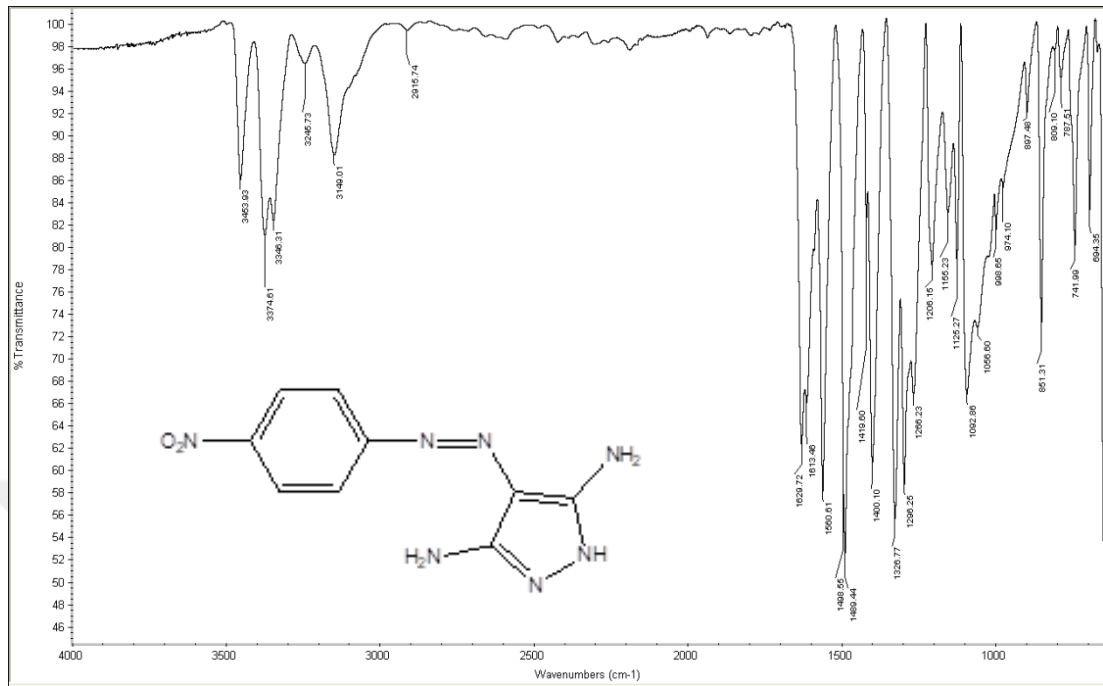
Şekil E 2.4. ((*E*)-4-((*p*-klorofenil) diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu



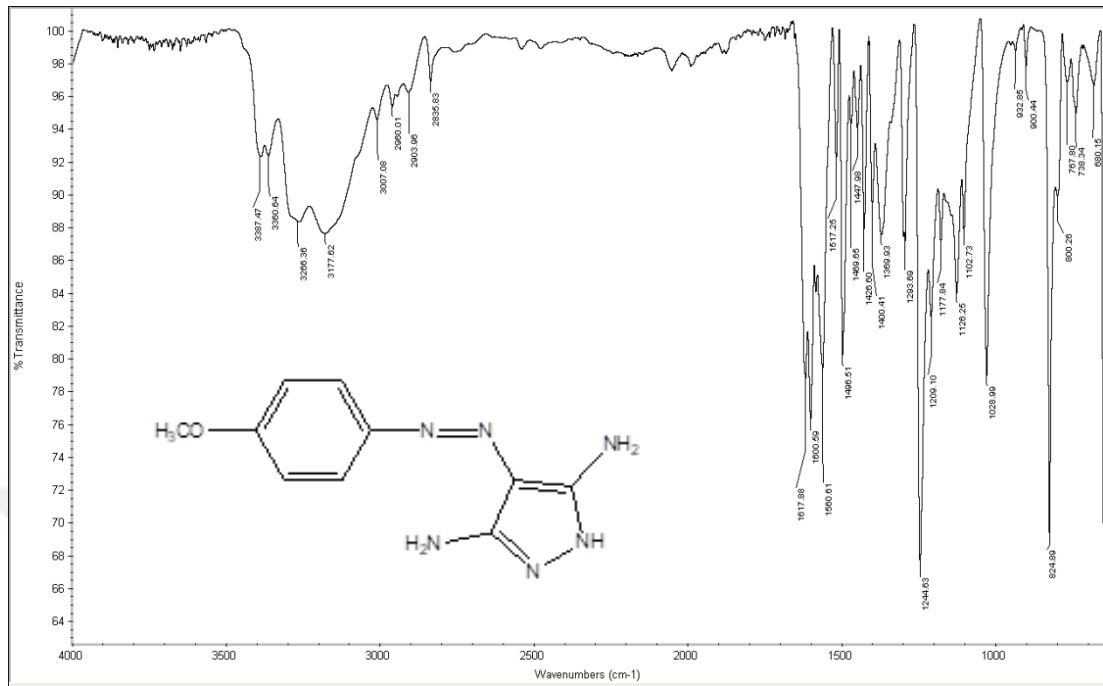
Şekil E 2.5. ((*E*)-4-((*p*-tollil) diazenil)-1*H*-fenil-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu



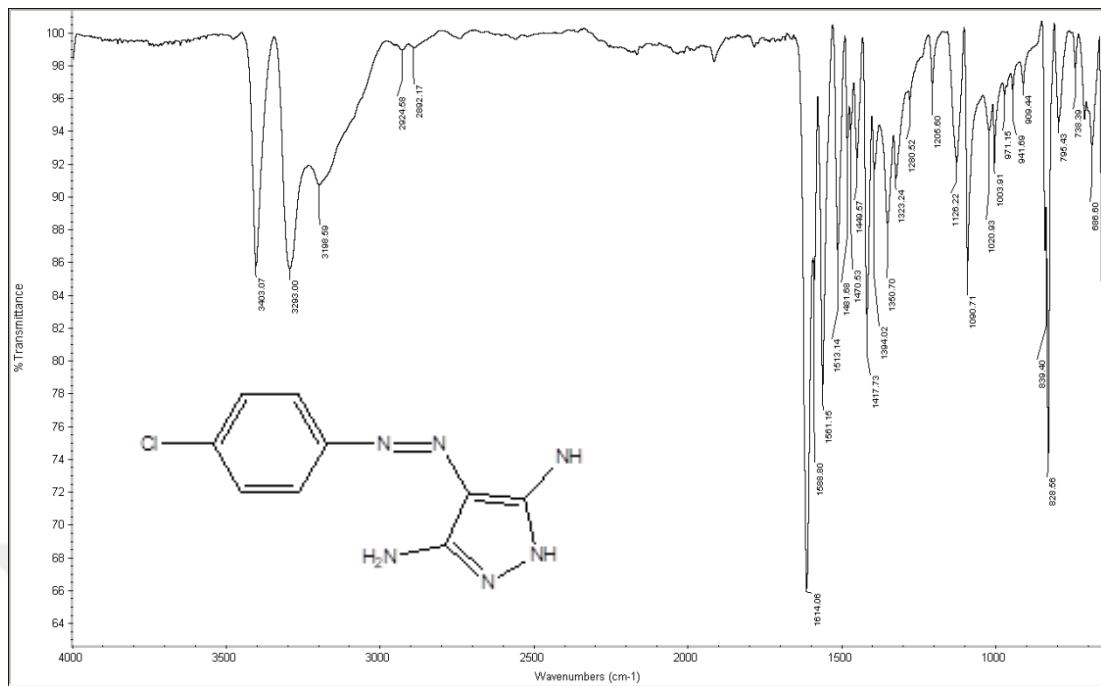
Şekil E 2.6. (*E*)-4-(fenil)-1*H*-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu



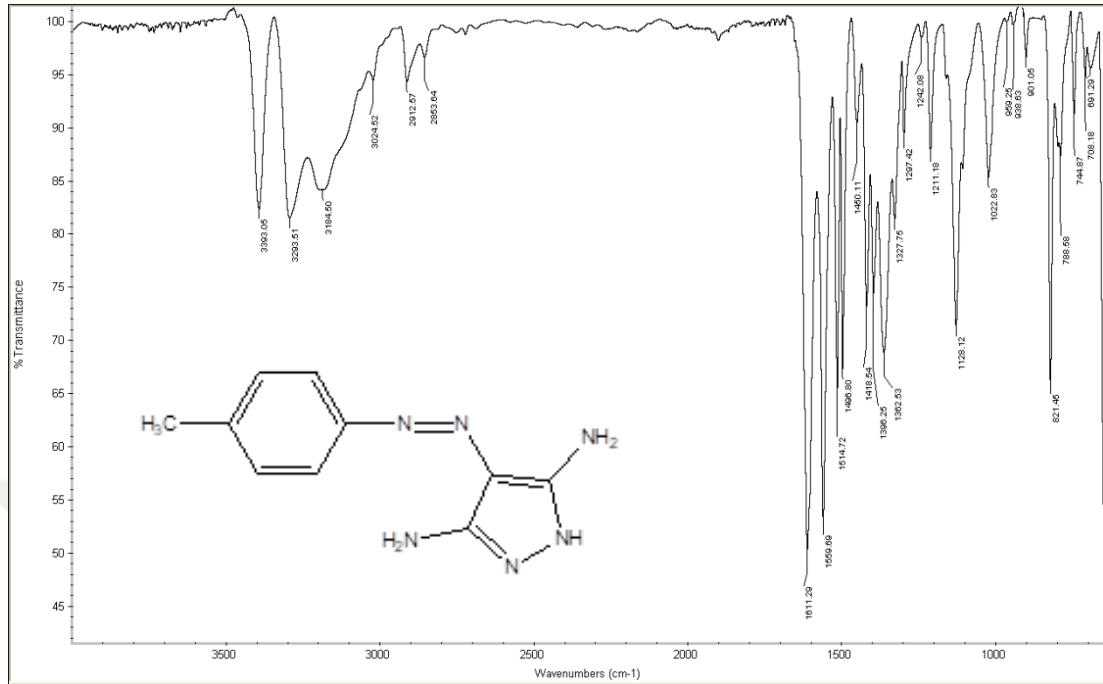
Şekil E 2.7. (E)-4-((p-nitrofenil)diazenil)-1H-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu



Şekil E 2.8. (E)-4-((p-metoksifenil)diazenil)-1H-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu



Şekil E 2.9. (E)-4-((p-klorofenil)diazenil)-1H-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu



Şekil E 2.10. (E)-4-((p-tolil)diazenil)-1H-pirazol-3,5-diamin IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı Adı	ALKIN Satı
Uyruğu	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	03.01.1991/ÇORUM
Medenii Hali	Bekar
Telefon	0(535) 790 85 23
e-mail	satialkin@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Bölümü	2013
Lise	Mehmetçik Lisesi	2009

İş Deneyimi

Görev	Yer	Yıl
Vekil Öğretmen	Ertuğrul Gazi İlkokulu	2018-2019
Kimya Öğretmeni	Şehit Mustafa Solak Anadolu İmamhatip Lisesi	2017-2018
Kimya Öğretmeni	İsmail Karataş Sağlık Meslek Lisesi	2014-2015

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

S. Özkınalı, M. Gür, N. Şener, S. Alkın, and M. S. Çavuş, “Synthesis of new azo Schiff bases of pyrazole derivatives and their spectroscopic and theoretical investigations,” Journal of Molecular Structure, Jun. 2018.

S. Özkınalı, Mahmut Gür, Nesrin Şener, Satı Alkın, M. Serdar Çavuş, Synthesis, Spectroscopic and Theoretical Investigation of New Schiff Bases of Pyrazole Derivatives, 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2017), 26-29 August 2017, Bodrum, TURKEY, Oral presentation, O-40

