



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**(E)-5-((4-BROMOFENİL)DİAZENİL)-2-HİDROKSİ
BENZALDEHİT'TEN TÜRETİLEN LİGANDLARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

NESİBE KARATUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2018

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**(E)-5-((4-BROMOFENİL)DİAZENİL)-2-
HİDROKSİ BENZALDEHİT'TEN TÜRETİLEN
LİGANDLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

NESİBE KARATUT

Bu tez
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derencesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2018

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Nesibe DENİZDURDURAN tarafından hazırlanan “(E)-5-((4-BROMOFENİL)DİAZENİL)-2-HİDROKSİ BENZALDEHİT’TEN TÜRETİLEN LİGANDLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı bu tez, jürimiz tarafından 19/07/2018 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Esin İSPİR (DANIŞMAN)

Anorganik Kimya, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ (ÜYE)

Anorganik Kimya, Gaziantep Üniversitesi

Doç. Dr. Muhammet KÖSE (ÜYE)

Anorganik Kimya, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nesibe KARATUT

Bu çalışma BAP tarafından desteklenmiştir.

BAP Proje No: (2017/1-50YLS)

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, Çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**(E)-5-((4-BROMOFENİL)DİAZENİL)-2-HİDROKSİ BENZALDEHİT'TEN
TÜRETİLEN LİGANDLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

NESİBE KARATUT

ÖZET

İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir. Schiff bazları azot-karbon çift bağ içeren yapıdır. Bu azot atomuna genelde bir alkil ya da aril grup bağlıdır. Genel olarak Schiff bazları $R_1R_2C=N-R_3$ formülüyle gösterilir.

Hazırlamış olduğumuz bu tez çalışması kapsamında, aromatik amin bileşiği olan 4-bromanilin, 0-5 °C sıcaklık aralığında, sodyum nitrit ve hidroklorik asitli ortamda diazolandıktan sonra salisilaldehit ile kenetlenmiştir. Aminlerin kondenzasyonu ile *N,O* tipi iki dişli 5 adet yeni ligand sentezi yapılmıştır.

Sentezlenen bu azo-Schiff bazı türü ligandların yapıları, çeşitli spektroskopik ve analitik yöntemler yardımıyla karakterize edilmiştir. Sentezlenen 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)phenol ve 2-((E)-(benzilimino)metil)-4-((E)-(4-bromofeni)diazenil)fenol ligandlarının tek kristalleri elde edilmiştir. Tek kristallerin yapı analizi X-ışını kırınım yöntemi ile yapılmıştır.

Özet olarak, bu tez iki farklı kısımdan oluşmaktadır:

1. Schiff bazlı ligandlarının sentezi
2. Schiff bazlarının karakterizasyonu.

Anahtar Kelimeler: Koordinasyon bileşiği, azo, azometin, tek kristal

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi,

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Temmuz/2018

Danışman: Prof. Dr. Esin İSPİR

Sayfa Sayısı: 49

**(E) -5 - ((4-BROMOPHENYL) DIAZENYL) -2-HYDROXY BENZALDEHYDE
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIGANDS DERIVED FROM**

(M.Sc. THESIS)

NESİBE KARATUT

ABSTRACT

Schiff bases are condensation products which are obtained from the condensation reaction of a primer amine and an active carbonyl group. They were synthesized by Schiff in 1864 for the first time. Schiff bases contain at least one a nitrogen-carbon double bond. An alkyl or aryl group is usually attached to the nitrogen atom. In general, Schiff bases are represented by the formula $R_1R_2C = N-R_3$.

In this study, firstly, 4-bromoanilin was reacted with $NaNO_2$ in acidic solution ($HCl_{(aq)}$) at $0-5^\circ C$ to give a diazonium salt. The diazonium salt was then coupled with salicylaldehyde to give a new diazo ($N=N$) compound. The new aldehyde was then reacted with substitue anilines to give new NO type ligands.

Single crystals of the ligands 4-((E)- (4-bromophenyl)diazenyl)- 2-((E)- ((4-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol and 2-((E)- (benzylimino)methyl)-4- ((E)-(4-bromophenyl)diazenyl)phenol were obtained. Structure analysis of single crystals were studied by X-ray diffraction method.

In summary, the thesis consists of two parts:

1. Synthesis of Schiff base ligands.
2. Characterization of structures of Schiff bases and single crystals.

Keywords: Coordination compound, azo, azomethine, single crystal

Kahramanmaraş Sütçü Imam University

Institute of Science and Technology

Chemistry Department, July / 2018

Supervisor: Prof. Dr. Esin İSPİR

Page number: 49

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca ilminden faydalandığım çalışmam boyunca maddi ve manevi her türlü desteğini, deneyimlerini ve fikirlerini esirgemeyen sunduğu imkanlar dahilinde bu tezin ortaya çıkmasında büyük katkı sağlayan danışmanım hocam sayın **Prof.Dr. Esin İSPİR'e**,

Her zaman desteklerini hissettiğim ve yanımda olduklarına inandığım değerli arkadaşlarım **Sultan AKAR'a**, **Cansu GÖREN'e**, **Ayşe İNAN'a**, **Gamze GÖRKEM 'e** ve **Sedat EMİR'e**

Her zaman desteğini hissettiğim ve benden yardımlarını esirgemeyen değerli eşim **Yılmaz KARATUT'a**

Maddi ve manevi fedakârlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan ve her zaman varlıklarını arkamda hissettiğim çok değerli **AİLEME**,

Yüksek lisans eğitimin boyunca bana sağlamış olduğu laboratuvar çalışmalarında kullanılan sarf malzeme ile cihazların temini için finansal desteği sağlayan K.S.Ü. 'ne **BAP(2017/1-50YLS)** nolu projeye sağlamış oldukları destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

NESİBE KARATUT

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Azo Bileşikleri ve Özellikleri	3
1.1.1. Azo bileşiklerinin sentez yöntemleri.....	4
1.2. Diazonyum Tuzunun Oluşturulması	4
1.2.1. Diazolama tepkimeleri	5
1.2.2. Kenetleme tepkimeleri	5
1.3. Schiff Bazları	6
1. Basamak katılma	8
2. Basamak ayrılma	8
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	9
3. MATERYAL VE METOT	18
3.1. Materyal	18
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	18
3.1.2. Kullanılan cihazlar	18
3.2. Metot.....	19
3.2.1. 5-[(E)-(4- bromfenil) diazenil]-2 hidroksibenzaldehit Sentezi	19
3.2.2. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-((4-klorofenil)imino)metil)fenol Sentezi (N ¹)	20
3.2.3. 4-[(E)-(4-Bromofenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-metoksifenil)imino]metil]fenol Sentezi (N ²)	21
3.2.4. 2-((E)-(benzilimino)metil)-4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)fenol Sentezi (N ³) ..	22
3.2.5. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)methyl)fenol Sentezi (N ⁴) ..	23
3.2.6. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((naphthalen-1-yylimino)metil)fenol Sentezi (N ⁵)	24

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	26
4.1. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-((4-klorofenil)imino)metil)fenol Sentezi (N ¹)	26
4.2. 4-[(E)-(4-Bromofenil)diazenil]-2-{(E)-[(4-metoksifenil)imino]metil}fenol Sentezi (N ²)	28
4.3. 2-((E)-(benzilimino)metil)-4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)fenol Sentezi (N ³).....	31
X-ray Yapı Çözümü ve Düzeltme	33
N ³ -N ² Yapıları.....	33
4.4. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)metil)fenol Sentezi (N ⁴)	36
4.5. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((naphthalen-1-ylimino)metil)fenol Sentezi (N ⁵)..	
.....	39
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	42
KAYNAKLAR.....	43
EKLER	47
ÖZGEÇMİŞ.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. İlk sentezlenen boyarmadde (Mauvenie 1 ve 2 yapıları karışımı).	1
Şekil 1.2. (X: Cl-, HSO ₄ ⁻) Anilinin diazolanması.	5
Şekil 1.3. Schiff bazı oluşum mekanizması.	7
Şekil 2.1. Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) komplekslerinin yapıları.	9
Şekil 2.2. 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapıları.	10
Şekil 2.3. UV ve görünür ışık ışınlaması ile oluşan AZ'nin 1-4 ve AZ'nin fotoizomerizasyon yapıları.	11
Şekil 2.4. disodyum 4-hidroksi-5 - {[(1E, 2E) -N-hidroksi-2- (hidroksiimino) etanimidoil] amino} naftalen-2,7-disülfonatın Ni ve Cu komplekslerinin önerilen yapısı.	11
Şekil 2.5. Mariana R. ve ark. Schiff bazı sentezi.	12
Şekil 2.8. Atom numaralandırma ile HL ligandının moleküler yapısı,% 50 olasılıkla termal elipsoid.	13
Şekil 2.9. Azo-azometin ligandlarının ve bunların bakır (II) komplekslerinin hazırlanması.	14
Şekil 2.10. Bileşik 1 ve 1a'nın sentetik yolu.	15
Şekil 2.11. Bileşik 2 ve 2a'nın sentetik yolu.	16
Şekil 2.12. Ligandların Co (II) ve Cu (II) komplekslerinin önerilen yapıları.	17
Şekil 2.13. Yeni elde edilen metal komplekslerinin önerilen yapıları.	17
Şekil 3.1. [(E) - (4-bromo fenil) diazenil]-2-hidroksibenzaldehit sentezi.	19
Şekil 3.2. ((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-((4-klorofenil)imino)metil)fenol sentezi.	21
Şekil 3.3. 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-metoksifenil)imino]metil]fenol sentezi.	22
Şekil 3.4. 2-((E)-(benzylimino)metil)-4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)fenol sentezi.	23
Şekil 3.5. ((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolyylimino)metil)fenol sentezi.	24
Şekil 4.1. N ¹ ligandına ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.	26
Şekil 4.2. N ¹ Ligandına ait FTIR spektrumu.	27
Şekil 4.3. N ¹ ligandına ait UV spektrumları.	28
Şekil 4.4. N ² ligandına ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.	29
Şekil 4.5. N ² Ligandına ait FTIR spektrumu	30
Şekil 4.6. N ² ligandına ait UV spektrumları.	30

Şekil 4.7. N ³ ligandına ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	31
Şekil 4.8. N ³ Ligandına ait FTIR spektrumu.	32
Şekil 4.9. N ³ ligandına ait UV spektrumları.....	32
Şekil 4.10. Atom numaralandırma ile N ³ &N ² 'nın moleküler yapıları.	34
Şekil 4.11. N ³ 'ün π - π etkileşimlerini gösteren paket diyagramı.	34
Şekil 4.12. N ² 'nin π - π etkileşimlerini gösteren paket diyagramı.	35
Şekil 4.14. N ⁴ Ligandına ait FTIR spektrumu.	38
Şekil 4.15. N ⁴ ligandına ait UV spektrumları.....	38
Şekil 4.16. N ⁵ ligandına ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	39
Şekil 4.17. N ⁵ Ligandına ait FTIR spektrumu.....	40
Şekil 4.18. N ⁵ ligandına ait UV spektrumları.....	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

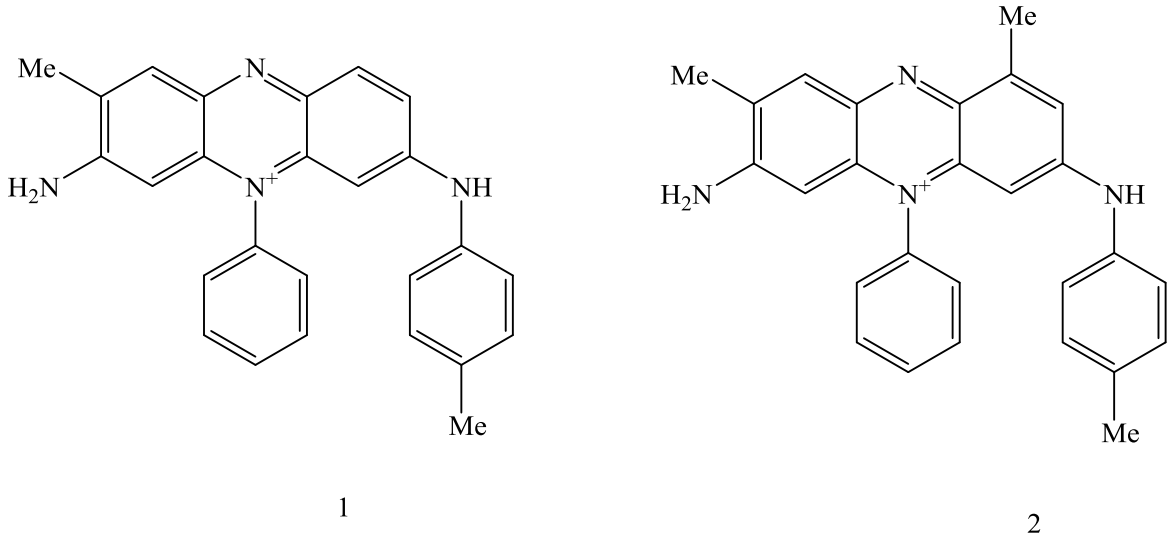
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	18
Çizelge3.2. (E) -5 - ((4-bromfenil) diazenyl)-2-hidroksibenzaldehit in fiziksel özellikleri	20
Çizelge 3.3. N ¹ Ligandının fiziksel özellikleri	21
Çizelge 3.4. N ² Ligandının fiziksel özellikleri	22
Çizelge 3.5. N ³ Ligandının fiziksel özellikleri	23
Çizelge 3.6. N ⁴ Ligandının fiziksel özellikleri	24
Çizelge 3.6. N ⁵ Ligandının fiziksel özellikleri	25
Çizelge 4.3.1 Kristal datalar ve yapı arıtımı	35
Çizelge 4.3.2. Seçilen bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°] N ³ ve N ²	36
Çizelge 4.3.3. Hidrojen bağı etkileşimleri N ³ &N ² [Å ve °].	36

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C:	Derece Santigrat
v:	Frekans
g:	Gram
λ_{\max}:	Maksimum Dalga Boyu
δ :	Kimyasal Kayma
mL:	Mililitre
mmol:	Milimol
cm:	Santimetre
nm:	Nanometre
% :	Yüzde
EtOH:	Etil alkol
DMF:	Dimetilformamid
DMSO:	Dimetilsülfoksit
DCM:	Diklorometan
E.N. :	Erime noktası
M.A. :	Molekül ağırlığı
CDCl₃:	Dötero kloroform
¹H-NMR:	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³C-NMR:	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR:	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis. :	Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
K_{cat}:	Reaksiyon hız sabiti

1. GİRİŞ

Etrafımıza baktığımız zaman, renklerin hayatımızda ne kadar önemli rol bir oynadığını anlarız. Bu renkliliğin kaynağı doğal, sentetik veya yarı sentetik kaynaklı boyalardır. Doğal boyarmaddelerin tarihi M.Ö. 2500 yılların kadar dayanmaktadır. Bu boyarmaddeler genellikle, hayvanların deri ve salgı bezlerinden; bitkilerin kök, kabuk, tohum ve meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilmiştir. Türk kırmızısı adıyla tanınmış kırmızı renkteki alizarin boyarmaddesi doğal boyarmaddelerin en önemlilerinden bir kök boyarmaddesidir. En çok tanınan bitkisel boyarmadde ise çivit otundan (*Isatis tinctoria*) elde edilen mavi renkli indigo boyarmaddesidir [1]. Ancak doğal boyar maddelerin yerlerini, tarihsel gelişim içinde sentetik boyarmaddelere bırakmasına ham madde azlığı, ham maddelerin işlenmesindeki zorluklar, üretim maliyetlerinin çok yüksek olması ve bazı niteliklerinin yetersiz olması gibi dezavantajları neden olmuştur. Bu değişim süreci 19. yy başlarında anilin esaslı boyarmaddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle başlamıştır [2]. 1856 yılında İngiltere’de Royal kolejde Alman Profesör Hofmann denetiminde çalışan W.H.Perkin menekşe renkli boyarmaddeyi sentezledi. Sentezlediği bu boyarmadde ile ipek lifinde yüksek haslıklara sahip parlak renkler elde etti. Perkin buluşunun patentini 1857 yılında aldı ve sentezlediği boyarmaddeye Mauveine ticari ismini vererek Greenford Green de üretime başladı (Şekil 1.1). Bu yönüyle 1856 yılı sentetik boyarmadde endüstrisinin başlangıcı kabul edilmektedir.



Şekil 1.1. İlk sentezlenen boyarmadde (Mauveine 1 ve 2 yapıları karışımı).

1858 yılında Alman kimyacı Johann Peter Griess boyarmadde benzerliği taşıyan sarı renkli bir bileşik elde etti. Sentezlenen bu maddenin kendisinden çok daha önemlisi azo kromofor grubun temel işlemi olan diazolandırmayı keşfetmesidir. Aromatik aminleri nitroz asiti ile etkileştirerek kararsız yapıda diazonyum tuzu elde etti. Aromatik aldehit ve alifatik ya da aromatik aminlerin analizinden türetilen Schiff bazları, organik ligandların önemli serisini oluşturmakta ve yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Schiff Bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff Bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok fazla araştırma yapılan bileşiklerdir [3].

Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin biyolojik, klinik, analitik, endüstriyel ve katalitik gibi çok çeşitli uygulamalarının olduğu literatürlerde anlatılmaktadır. Bu tür bileşikler, çeşitli kromatografik yöntemlerde, organik reaktiflerin seçiciliğini ve duyarlılığını arttırmak için optik ve elektrokimyasal sensörlerde çok kullanılır. Schiff bazlarının yapıları, kolayca karakterize edilir. Bunlar, doğal biyolojik maddeler ile yapısal benzerliklere sahiptir. Onların hazırlanma yöntemleri, nispeten basittir ve uygun yapısal özellikleri ayarlamayı sağlayan sentetik esnekliğe sahiptir.

Mevcut araştırmada, azo aldehit ile 4-kloranilin, p-anisidin, naftilamin benzilamin ve p-tolidin kondensasyon reaksiyonu ile beş yeni Schiff bazı ligandı sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR, UV.-Vis. spektrokopisi sonuçlarından yararlanılarak karakterize edilmiştir.

Azo bileşikleri, aynı zamanda bilimsel araştırmalarda dikkat çeken kimyasal bileşiklerin çok önemli bir sınıfıdır. Bunlar son derece renklidir ve uzun bir süre, boya ve pigment olarak kullanılmıştır [4].

1.1. Azo Bileşikleri ve Özellikleri

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondenzasyon tepkimelerini oluşturur ve karbon azot çift bağı ortaya çıkar. Oluşan bağa 'imin' veya 'azometin' bağı denir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı 'azometin' veya 'imin', keton ise oluşan bağa 'imin' ya da 'ketimin' denir. Karbonil katyonuna bağlı atom veya gruplar ne kadar elektron çekici ve rezonansa eğilimli gruplar ise azometin bileşiği o kadar düzenlidir. Kondenzasyon tepkime mekanizması katılma ve ayrılma tepkimesi üzerinden ilerlediğinden azometin bileşiklerinin oluşması ortamın pH'sı ile yakından alakalıdır. Reaksiyon pH'a bağlıdır. Bu tepkimelerde H⁺ önemli bir etkidir. Fakat fazlasından da kaçınmak gerekmektedir. Ayrıca asitler ve bazlar amfiprotik ortamlarda azometin bağlarını hidroliz ederek tekrar amin ve karbonil bileşenlerine dönüşmesini de sağlarlar. Bunun için asidin veya bazın konsantrasyonunun yüksek olması gerekir ve tepkimenin kinetiği oluşum tepkimesine göre daha yavaştır. Azometin bileşiklerinin oluşumunda rezonansın da önemli bir etkisi olduğu belirtilmiştir. Asidik ortamda bu bileşik, büyük ölçüde amino formundadır ve bu bileşiğin kondenzasyon ürünleri daha kolay ortaya çıkmaktadır. 2,4- dinitroanilin asidik karakterli bir amindir, çok derişik 2-3 M sulu HCl gibi kuvvetli asit ortamında amino formu daha çok bulunur. Halbuki daha az asidik karakteri olan anilin gibi bir primer amin böyle bir ortamda tamamen amonyum şeklinde görülmektedir. Özetle, her Schiff bazının kendini oluşturan amin ve karbonil bileşeninin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça Schiff bazının yukarıda belirtildiği gibi hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere ayrışma olasılığı da artar [5].

Azo bileşikleri, yapısında $-N=N-$ bağı grubu bulunduran organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, çift bağı iki azot atomuna fenil veya alkil gruplarının bağlanmasıyla oluşmaktadır. Alkil gruplarının bağı olduğu bileşikler alifatik azo bileşikleri olarak isimlendirilmektedir. Hem aril hem de alkil gruplarını birlikte bulunduran pek çok azo bileşiği olduğu bilinmektedir.

Azo bileşiklerinin ilk sentezlenen üyesi azobenzendir ve bu bileşik, Mitscherlich tarafından gerçekleştirilen nitrobenzenin metil alkollü ortamda sodyum hidroksit ile etkileştirilmesi sonucu sentezlenmiştir. İndirgen olarak sodyum amalgamı, alüminyum sodyum hidrür, sodyum sülfat veya D-glukoz kullanılmıştır. Bakır tuzları ile katalizlenmiş diazoniyum tuzlarından azo benzenlerin sentezi için çok fazla denemeler yapılmıştır.

Bogoslowski 0 °C'ye kadar soğutulmuş diazonyum tuzu ile etkileştirerek yüksek verimle simetrik azobenzen türevlerini sentezlemiştir [6].

Aromatik azo bileşikleri çoğunlukla renkli katı maddelerdir. Süstitüe gruplara bağlı olarak renkleri sarı, kırmızı, mor ve mavi arasında değişiklikler gözlenebilir. Azo bileşiginde karboksilik asit veya sülfanilik asit grupları varsa bu grupları içeren azo bileşiginin renginin kalıcılığı artar.

1.1.1. Azo bileşiklerinin sentez yöntemleri

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli metot diazolanın aromatik aminlerin kenetlenme reaksiyonlarıdır. Çok az sayıda azo bileşigi başka metotlarla sentezlenir. Bu kısımda diazolama ve kenetlenme reaksiyonu ile ilgili bilgiler verilmektedir.

1.2. Diazonyum Tuzunun Oluşturulması

Organik kimyadaki en önemli tepkimelerden biri olan diazolama reaksiyonu sonucu oluşturulan diazonyum tuzları; hem çok sayıda bileşigin sentezinde çıkış maddesi olarak, hem de büyük endüstriyel öneme sahip olan azo bileşiklerin sentezinde kullanılan bir ara üründür. Diazonyum tuzlarının endüstriyel amaçlı üretimi; aromatik bileşigin nitrolanması, amine indirgenmesi ve diazolama ile gerçekleşmektedir.

Diazolama reaksiyonu ilk kez 1858 yılında Peter Griess tarafından gerçekleştirilmiştir. 1876 yılında da aynı bilim adamı tarafından diazolama reaksiyonu azo kimyasında naftalin türevlerinin sentezinde uygulanmıştır.

Aromatik bir sistemin bir hidrojenin yerinde, azotlar arasında üçlü bağa sahip fonksiyonel grup içeren bileşiklere diazonyum tuzları denir. Diazonyum tuzları adlandırılırken önce amino grubunun bağlandığı hidrokarbonun adı, sonra diazonyum kelimesi en sonra da anyon söylenir.

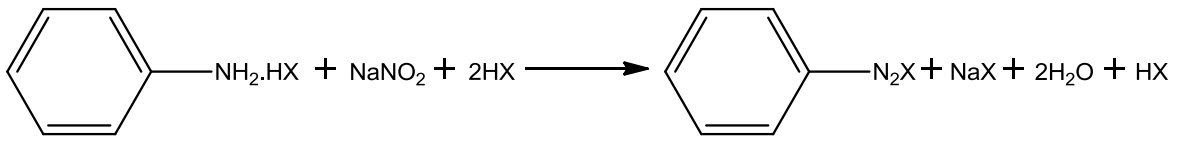
Bileşiklerin anyon kısımları renksiz ise diazonyum tuzları renksizdir. Aromatik diazonyum tuzlarının yapısı çözeltinin pH'sına bağlıdır.

Benzen diazonyum tuzları elde edebilmek için öncelikle aromatik yapı(benzen) nitrolanır. Nitro grubu Fe, HCl yardımıyla NH₂'ye dönüştürülür. Elde edilen NH₂ grubu NaNO₂ ve bir asit yardımıyla diazonyum tuzuna dönüştürülür. Diazonyum tuzları oldukça kararsız bileşikler olup ısıtıldıklarında çok kolay bir şekilde N₂ açığa çıkarırlar. Oluşan

karbokatyona uygun nükleofillerin verilmesiyle arzu edilen pozisyona ilgili sübsitüent takılmış olur.

1.2.1. Diazolama tepkimeleri

Bir primer aromatik aminin diazolanması, azo bileşiklerinin sentezinde iki tepkime basamağından ilkinin oluşturur. Bir primer aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C'de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından mineral asidin 2-2,5 katı kullanılması gerekmektedir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur.



Şekil 1.2. (X: Cl-, HSO₄-) Anilinin diazolanması.

Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır. Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Huges tarafından 1958 yılında aydınlatılmıştır.

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Primer aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum katyonu (NO⁺) oluşur.

1.2.2. Kenetleme tepkimeleri

Diazyonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla oluşturduğu aromatik yer değiştirme reaksiyonları azo kenetlenme reaksiyonları olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazyonyum iyonları bağıl olarak zayıf elektrofiller olduklarından dolayı sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar. Azo kenetlenme reaksiyonlarında yalnızca diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin dengelerine de dikkat edilmesi gerekmektedir. Genel olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı reaksiyon gerçekleştirecektir. Daha aktif türlerin oluşumu ortamın pH'sına bağlıdır.

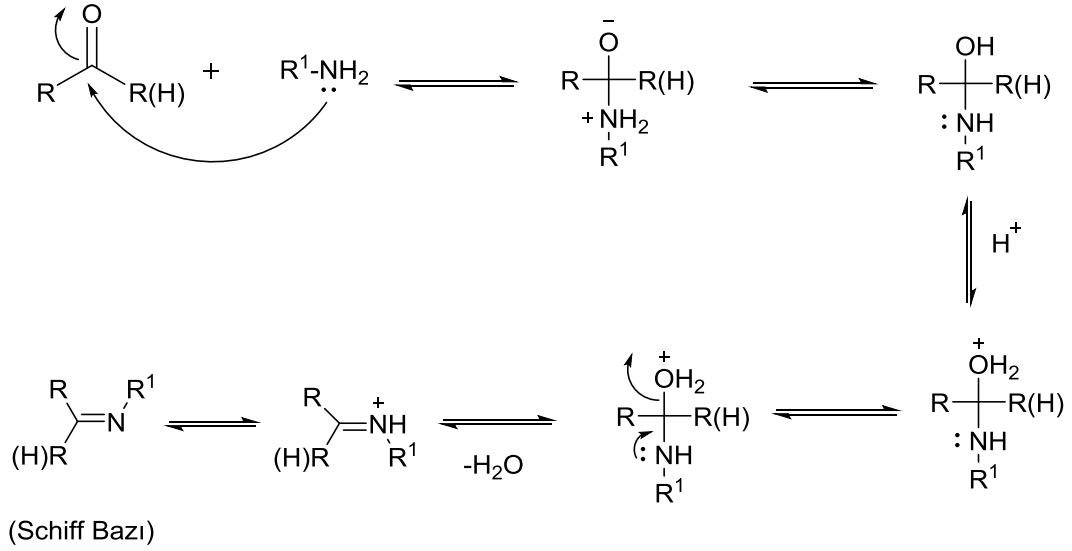
Kenetlenme reaksiyonları, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır [7].

Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme reaksiyonlarının kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından 1955 yılında doğrulanmıştır.

Azo bileşikleri ve bunların geçiş metal komplekslerinin fizikokimyasal özellikleri ve birçok alanda uygulama alanına sahip olduğu için çok fazla ilgi görmektedir [8]. Azo bileşikleri en eski ve en geniş endüstride sentezlenen organik boyarmaddelerdir. Tekstil iplerinin boyanmasında, biyomedikal çalışmalarda, organik sentezlerin ileri uygulamalarında ve ileri teknoloji alanlarında (lazerler, elektro-optik cihazlar ve yazıcılarda) kullanılmaktadır. Şu an dünya çapında yaklaşık 3000 kadar azo boyarmaddesi vardır. Bu azo bileşiklerin çoğu mono azo bileşiğidir [9]. Mono azo bileşikleri (R-N=N-R) iki aromatik halka içeren azo bileşiklerdir. Tekstil endüstrisi azo bazlı boyarmaddelerinin en büyük tüketicisidir. Ancak bazı azo boyarmaddeleri toksik olduğundan dolayı sadece yaklaşık 10 kadarının ilaç ve kozmetik sektöründe kullanılmasına izin verilmiştir. Azo bileşiklerinin ilaç endüstrisindeki önemi literatürde yoğun bir şekilde yer almaktadır [10]. Bu bileşiklerin indirgenme-yükseltgenme özelliğinden dolayı biyolojik sistemlerde önemli rolleri vardır. Azo-azometinler olağanüstü boyama özelliklerinden dolayı yünlerin, derilerin ve sentetik kumaşların boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

1.3. Schiff Bazları

Çok uzun yıllardan beri bilinen Schiff bazları ve onların metal kompleksleri sadece modern koordinasyon kimyasının gelişmesi için değil, çok farklı alanlar için de önemlidir. İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir [12]. Bu bileşikler ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır [13]. Bu koordinasyon bileşikleri açısından önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar bilim adamları $-NH_2$, H_2N-NH_2 , $C_2O_4^{2-}$ ve CN^- gibi küçük molekülü ligandları kullanmak zorundaydılar. İlk sentezlenmelerinin üzerinden yaklaşık bir asırlık zaman geçmesine rağmen, Schiff bazları ve onların metal tuzları üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün daha da yoğunluk kazanarak devam etmektedir.



Şekil 1.3. Schiff bazı oluşum mekanizması.

Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff Bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α amino asitler ve aminoalkollere, asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilir [14].

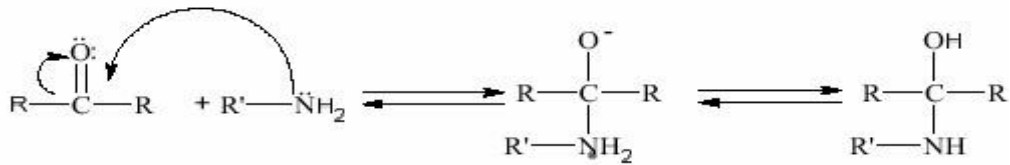
Schiff Bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu esnasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff Bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [15].

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff Bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır [16]. Salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan NR ve N-Ar salisilidenaminler çok karışık bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir [17]. Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en önemli olan biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler. Schiff Bazları genelde katıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde de oldukça fazla

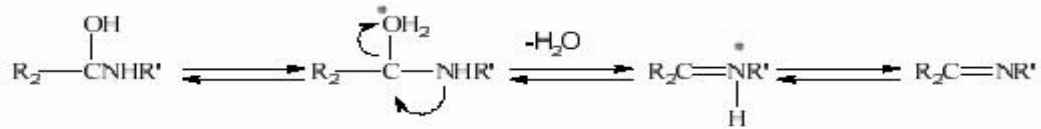
kullanılabilmektedir. Bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör etkisi gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve çok özel reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [18]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, polimer oluşumunu hızlandırıcı olarak da kullanılabilmektedir. Schiff Bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının sentezinde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff Bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [19].

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff Bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff Bazı oluşur. Amonyak ile elde edilen Schiff Bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

1. Basamak katılma



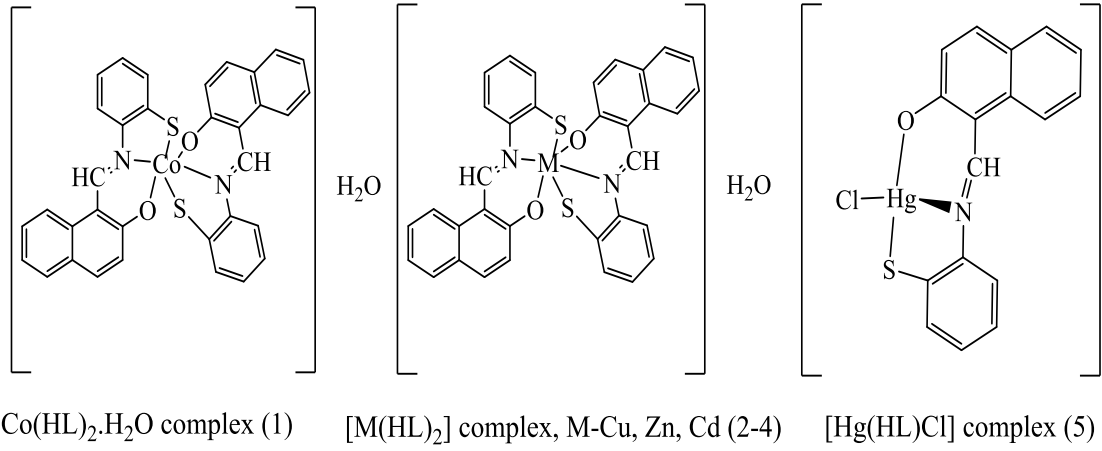
2. Basamak ayrılma



Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dörtyüzlü katılma ürünü bir yarı asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. İminler oksijen yerine -NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünleridir.

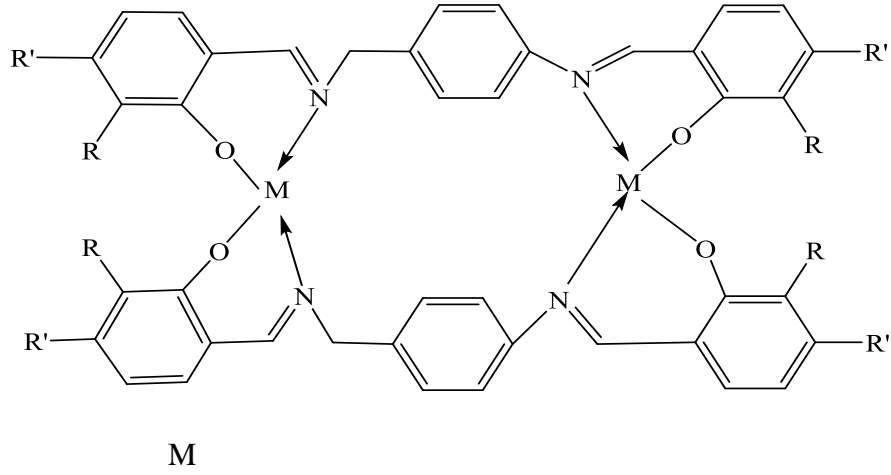
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ayman A. Abdel Aziz ve arkadaşları 2017 yılında sentezlemiş oldukları maddelerin ONS Schiff bazlı yeni Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) komplekslerinin doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO) Spektroskopik, DNA bağlama yeteneği, biyolojik aktivite, ve DFT hesaplamaları yapılmıştır. Çalışan komplekslerin birinci derece hiperpolarizabilitesinin umut verici optik özellikleri gösterdiği bildirilmiştir. Hesaplanan dipol momenti ve birinci derece hiperpolarizabilite sonuçları, komplekslerin makul bir iyi doğrusal olmayan optik davranışa sahip olduğunu göstermektedir [20].



Şekil 2.1. Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) komplekslerinin yapıları.

Demetgül ve arkadaşları 2009 yılında sentezlemiş oldukları 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinin kondenzasyonundan elde edilen üç farklı Schiff Bazı ligandı analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiş olup yapıları Şekil 2.1’da verilmiştir. Yapılan analizler ile yapıları tayin edilen komplekslerin bazı mantar ve bakterilere karşı biyolojik etkinliklerinin de incelendiği belirtilmiştir [21].



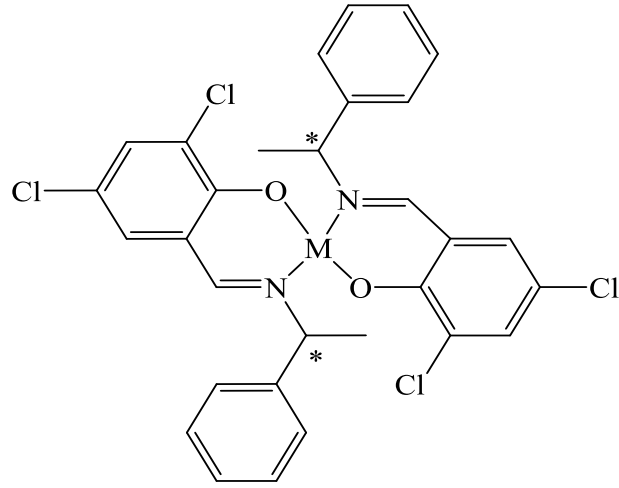
Ni(II), Cu(II) ve Co(II)

H_2L^1 : R=H ve R'=H; H_2L^2 : R=OCH₃ ve

R'=H; H_2L^3 : R=H ve R'=OH

Şekil 2.2. 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapıları.

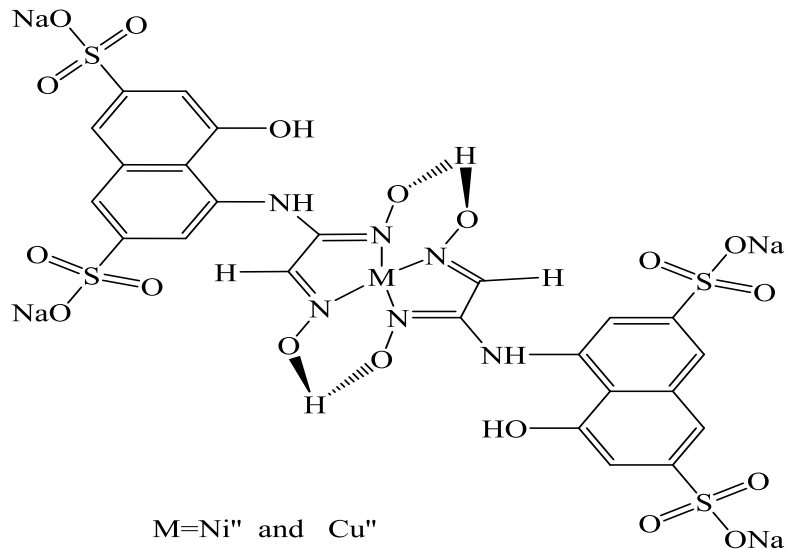
Takashiro Akitsu ve arkadaşları PMMA filmlerdeki kiral Schiff baz kobalt (II), nikel (II), bakır (II) ve çinko (II) kompleksleri ile fotokromik azobenzenlerden oluşan hibrid malzemelerin polarize spektroskopileri incelenmiştir. Bu çalışmada Schiff baz komplekslerinin esnekliğine bakılmaksızın tüm hibrid materyallerde optik anizotropi kademeli olarak artmış ve dikroizmin derecesi ve zayıf molekül içi etkileşimler polarize absorpsiyon elektronik spektrumlarına dayalı olarak tartışılmıştır. Ancak komplekslerin d-d ve p-p* bantları, şu anda bu foto fonksiyonel hibrid materyallerin mekansal bilgilerini uygun bir şekilde tanıtmak için net değildir [22].



M=Co^{II} (1), Ni^{II} (2), Cu^{II} (3), and Zn^{II} (4)

Şekil 2.3. UV ve görünür ışık ışınlatması ile oluşan AZ'nin 1-4 ve AZ'nin fotoizomerizasyon yapıları.

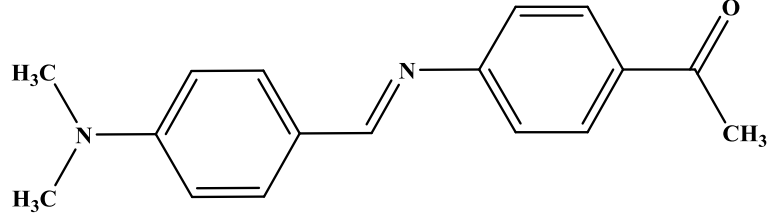
Kurtoğlu ve arkadaşları bu çalışmada yeni vic-dioximes: sentezi, geçiş metali iyonlarıyla kompleksleşmesi, spektral çalışmalar ve biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Sentezlenen ligandların, mantar *Rhodotorula rubra*, *Kluyveromyces marxianus*, *Aspergillus fumigatus* ve *Mucor pusillus*'a karşı antimikrobiyal etkinliği açısından tarandı ve bu türetilen metal kompleksleri ile karşılaştırılmıştır. Geçiş metal şelatlarının aynı deney koşulları altında aynı mikroorganizmaya karşı karşılık gelen serbest liganda göre daha yüksek aktivite sergilediği görülmüştür [23].



M=Ni^{II} and Cu^{II}

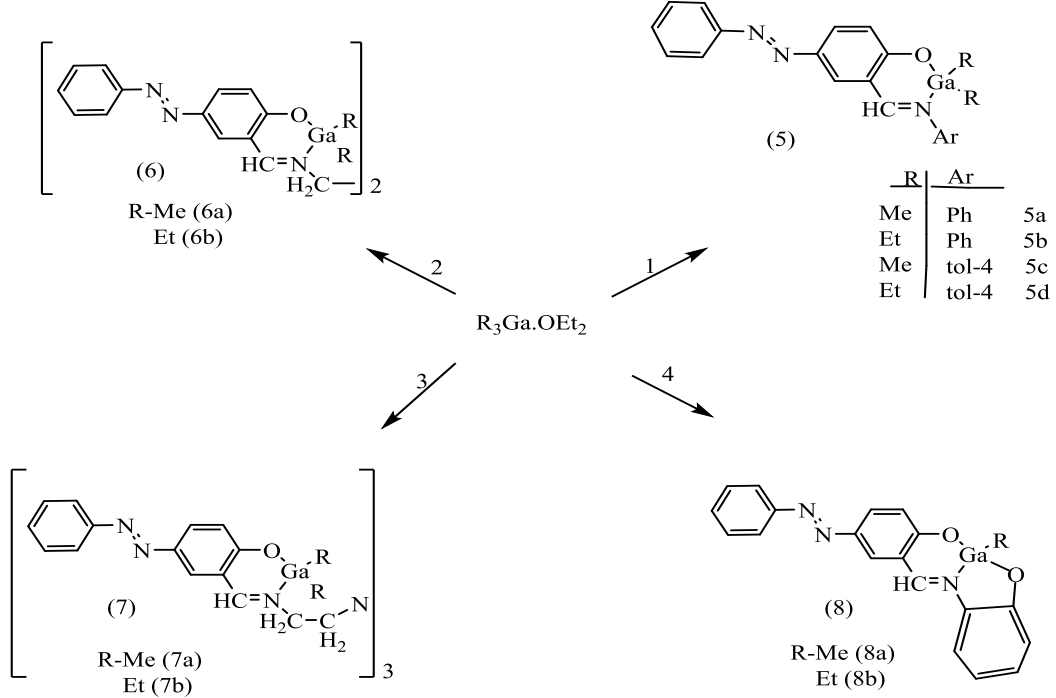
Şekil 2.4. disodyum 4-hidroksi-5 - {[[(1E, 2E) -N-hidroksi-2- (hidroksiimino) etanimidoil] amino} naftalen-2,7-disülfonatın Ni ve Cu komplekslerinin önerilen yapısı.

2016 yılında Mariana R. ve arkadaşları birtakım H bağları aracılığıyla yeni bir multi-konformasyonel supra moleküler Schiff bazları sentezlemişler ve onların kristal yapısını , spektroskopik ve teorik araştırmalarını yapmışlardır. Araştırmaları sonucunda kristalografik veriler, asimetrik birim başına dört bağımsız molekül bulunduğunu ortaya koymaktadır [24].



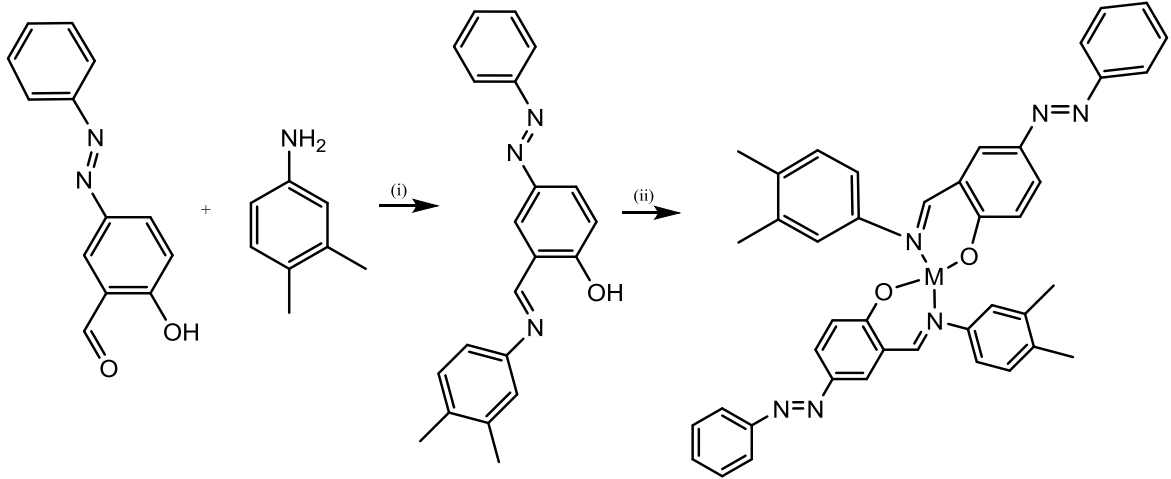
Şekil 2.5. Mariana R. ve ark. Schiff bazı sentezi.

Vimal K. Jain ve ark 2014 yılında yaptıkları çalışmada Azo bağlantılı salisiladimin Schiff bazından türetilmiş mono- ve di-organo galyum kompleksleri sentezlemiş ve bu komplekslerin fotoluminesans çalışmalarını, kuantum veriminin daima ilgili ligandlarınkinden daha yüksek olduğunu ve komplekslerin emisyon doruklarının liganda göre maviye kaydırıldığını bildirmişlerdir [25].

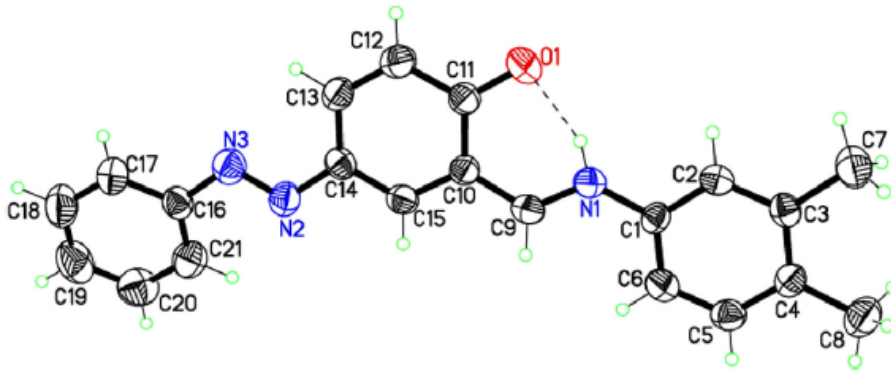


Şekil 2.6. Organoalyum kompleksin sentezi

Purtaş ve ark. 2017 yılında bir takım aldehit türevlerinin 3,4-dimethylaniline ile kondenzasyonundan azo kromofor grubu içeren yeni bir Schiff bazı kullanmışlar Cu(II) ile Zn(II) metal komplekslerini elde etmişler ve bu komplekslerin fizikokimyasal özelliklerini, analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize etmişlerdir. Katı haldeki enol-imin ve ketoamin tautomerik formlarını araştırmışlar ve halkalar için aromatiklik (HOMA) endekslerinin harmonik osilatör modelini hesaplanmışlardır ve katı halde ketoaminin tautomerik formuna doğru kaydığını düşünmüşlerdir [26].



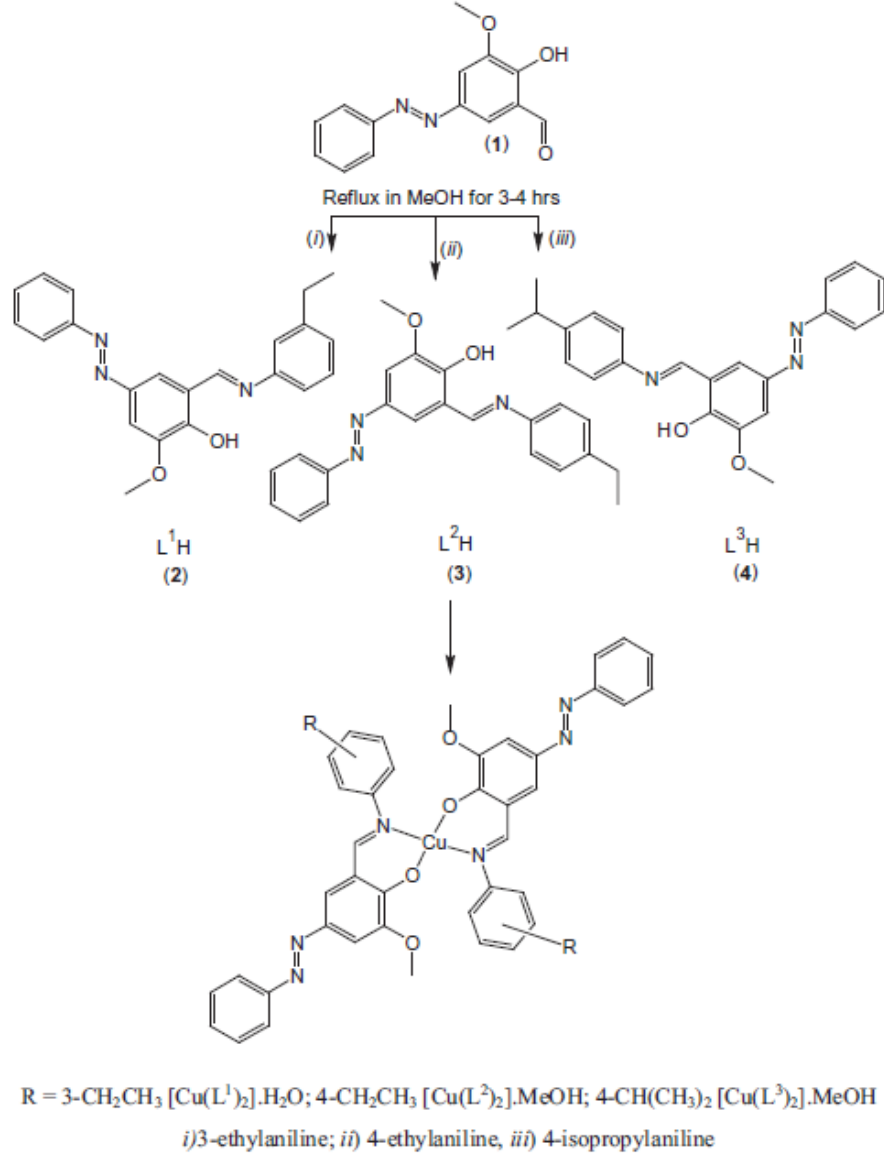
Şekil 2.7. Ligand ve Cu (II) (5) ve Zn (II) (6) şelatlarının sentez reaksiyonu (i; MeOH, reflux; ii: MeOH, M (II) ve reflux).



Şekil 2.8. Atom numaralandırma ile HL ligandının moleküler yapısı,% 50 olasılıkla termal elipsoid.

Kurtaoğlu ve ark., 2016 yılında yaptıkları çalışmada yeni biyoaktif azo-azometin Cu(II) kompleksleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen tüm azo-azometin liganları ve onların Cu(II) komplekslerinin sitotoksitesileri araştırılmıştır. Bileşiklerin antioksidan kapasiteleri, serbest radikal süpürme aktivitesi, metal çelatlama aktivitesi ve indirgeme gücü faaliyeti gibi farklı antioksidan testlerle belirlenmiştir. Biyolojik aktivite

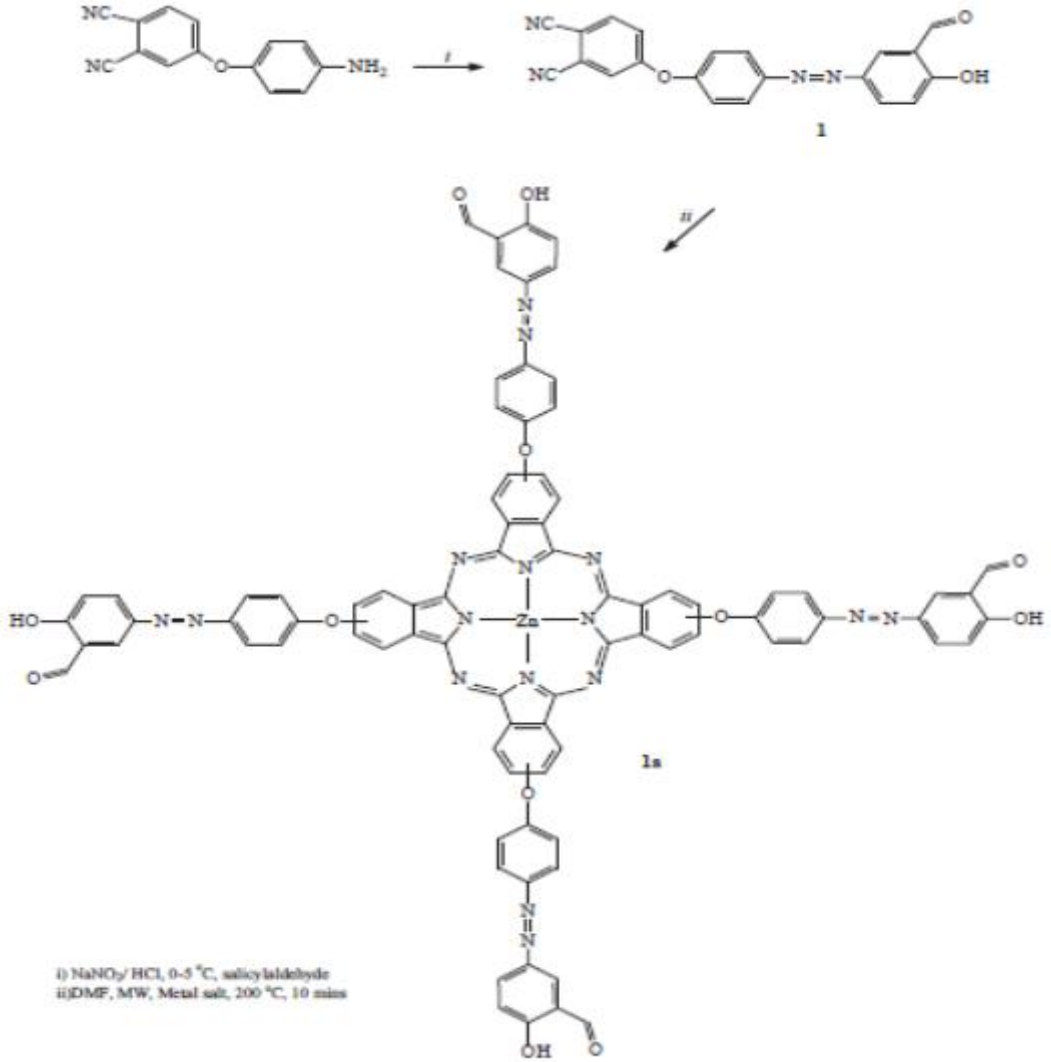
çalışmalarında, sentezlenen bileşikler, pozitif kontrol (5-FU) 'dan daha yüksek anti-kanser aktivitesi gösterdiğini fakat Bununla birlikte, bileşikler, tüm antioksidan aktivite deneylerinde düşük antioksidan aktiviteler sergilediklerini bildirmişlerdir [27].



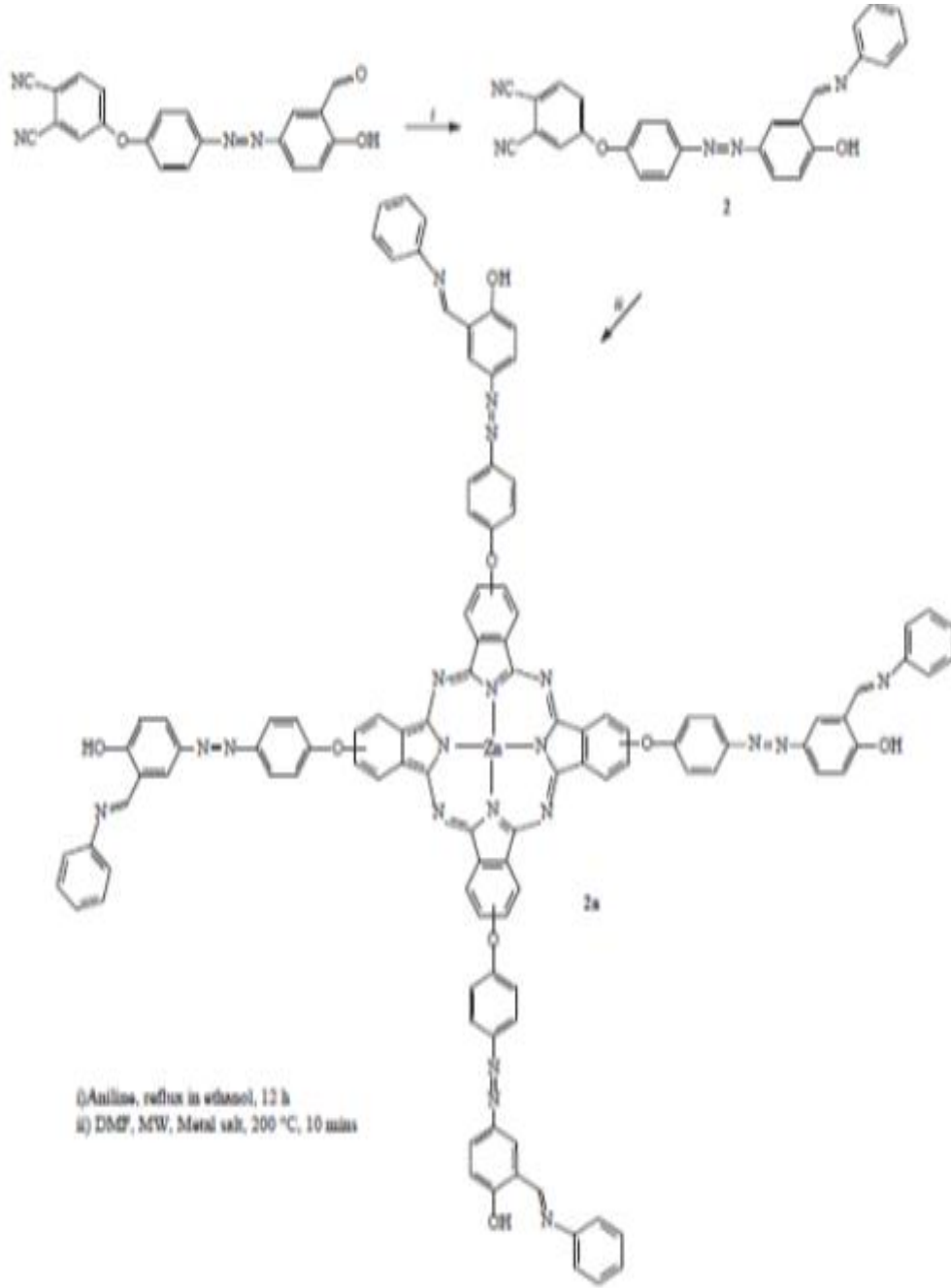
Şekil 2.9. Azo-azometin ligandlarının ve bunların bakır (II) komplekslerinin hazırlanması.

Kantar ve ark., 2016 yılında yaptıkları çalışmada azo içeren schiff bazlı yeni çinko (II) ftalosiyanınların enzim inhibisyon ve fotokimyasal özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Sentezlenen tüm bileşiklerin invitro sığır süt xanthine oksidaz ve acetylcho hatteraz enzimine karşı inhibe edici etkinlik açısından denendiğini ve bileşik 2 nin ksantin oksidaza karşı yüksek inhibisyon etkisini gösterdiğini ve inhibitör olarak kullanılabileceğini fakat ftalosiyanın bileşiklerinin enzim inhibitör davranışı

göstermediğini bildirmişlerdir. Sentezlenen iki bileşiğin ise asit baz indikatörü olarak kullanılabilceğini de bildirmişlerdir [28].

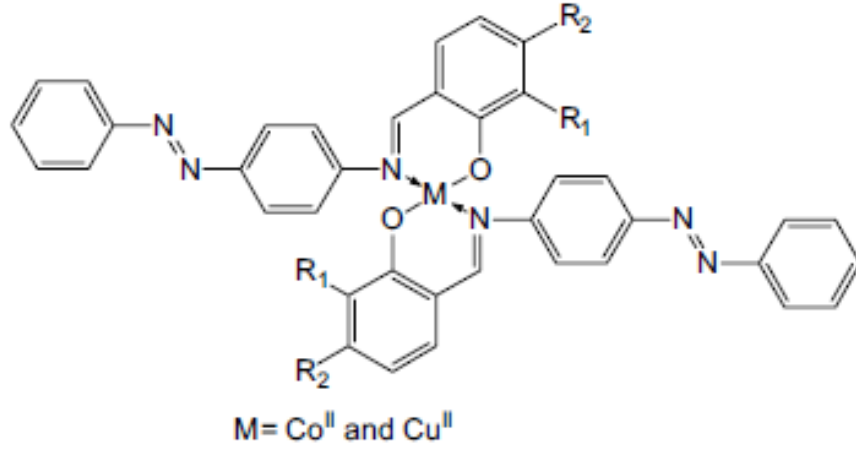


Şekil 2.10. Bileşik 1 ve 1a'nın sentetik yolu.



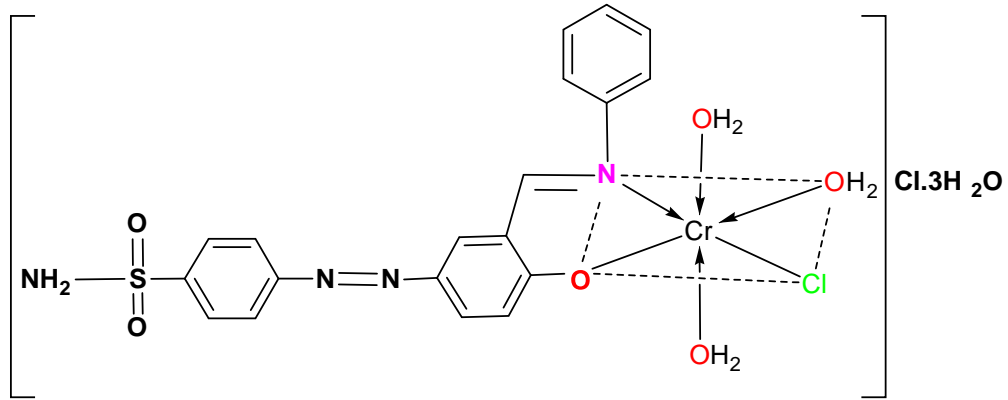
Şekil 2.11. Bileşik 2 ve 2a'nın sentetik yolu.

2009 yılında İspir in yaptığı çalışmada, azo schiff bazlı liganların sentezi ve onların metal komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri, elektrokimyasal karakterleri, katalitik özellikleri incelenmiştir. Antimikrobiyal aktivite çalışmasında, komplekslerin daha fazla aktivite gösterdiğini ve ligandların aynı deney koşulları altında aynı mikroorganizma karşı herhangi bir etkinliğe sahip olmadığını göstermediğini bildirmiştir [29].



Şekil 2.12. Ligandların Co (II) ve Cu (II) komplekslerinin önerilen yapıları.

2012 yılında Abdel-Nasser M.A. Alaghaz ve ark. Azo ve sülfanamid kısım içeren N, O şelatlı schiff bazı ligandları ile bazı geçiş metal komplekslerini sentezlemişler ve sentezledikleri bu komplekslerin yapı karakterizasyonu yaptıktan sonra antipatojenik çalışmalarını yapmışlardır. Sentezlenen bileşiklerin patojenik aktivitelerini hassas organizmalara karşı test etmişlerdir ve gözlemlenen bulgular sentezlenen ligandların kayda değer antipatojenik davranış gösterdiğini ortaya koymuştur. Aynı zamanda bu davranışlarında koordinasyona neden olduğunu gözlemlemişlerdir [30].



Şekil 2.13. Yeni elde edilen metal komplekslerinin önerilen yapıları.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
4-Bromanilin	C ₆ H ₆ BrN	Merck
4-Kloranilin	C ₆ H ₆ ClN	Merck
p-Anisidin	C ₇ H ₁₄ NO	Fluka
Naftilamin	C ₁₀ H ₉ N	Fluka
p-tolidin	C ₇ H ₉ N	Fluka
Benzilamin	C ₇ H ₉ N	Fluka
Salisilaldehit	C ₇ H ₆ O ₂	Merck
Sodyum Nitrit	NaNO ₂	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Metanol	CH ₃ OH	Aldrich
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Fluka
Hidroklorik asit	HCl	Aldrich
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	Aldrich
Kloroform	CHCl ₃	Aldrich

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Erime Noktası Tayin Cihazı: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı kullanılmıştır.

İnfrared (IR) Spektrofotometresi: KSÜ Merkez Laboratuvarı Üskimde bulunan PerkinElmer marka Spektrum 400 model cihaz kullanılmıştır.

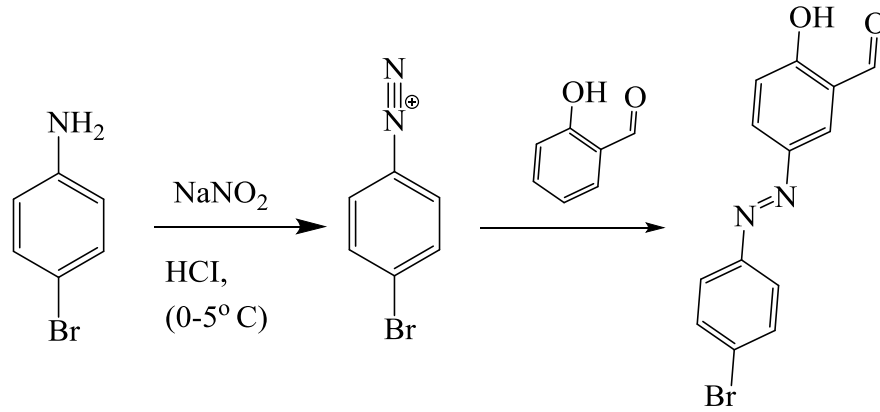
Nükleer Magnetik Rezonans (¹H-NMR ve ¹³C-NMR) Spektrofotometresi: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde Avance III HD model cihaz kullanılmıştır.

UV-Vis. Spektrofotometresi: KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan T80- UV-Vis Spectrometer PG Instruments LTD marka cihazı kullanılmıştır.

X-Ray Çalışmaları: X-Ray analizi için DATA'lar bruker D8 GUEST kullanılarak toplanmıştır. Data indirilmesi bruker SAINT programıyla yapılmıştır [33]. SHELXS97 programı yapı çözümü için SHELXL2014/6 programı yapı arıtımı için kullanılmıştır [34].

3.2. Metot

3.2.1. 5-[(E)-(4-bromfenil) diazenil]-2 hidroksibenzaldehit Sentezi



Şekil 3.1. [(E) - (4-bromo fenil) diazenil]-2-hidroksibenzaldehit sentezi.

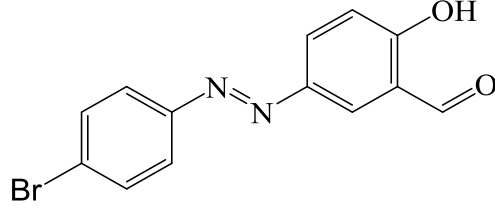
[(E) - (4-bromo fenil) diazenil]-2-hidroksibenzaldehit [36] literatürüne göre sentezlenmiştir.

Buz banyosu içerisinde 17,19 g (0,1 mol) 4-bromanilin 500 mL saf su içerisinde süspansiyona hazırlanır. Hazırlanan bu süspansiyon çözünme gerçekleşene kadar 25 mL derişik HCl ilave edilir. (Homojen, berrak çözelti gözlemlendiği esnada asit ilavesi kesilebilir.) Buz banyosunda 0 °C'nin altına düşene kadar karıştırılır. Çözünme işlemi devam ederken, diazolama işlemini gerçekleştirebilmek için bir behere 9,6 g (0,14 mol) NaNO₂ alınır ve üzerine 20 ml saf su eklenerek çözülmesi sağlandıktan sonra buz banyosunda bekletilir ve sıcaklığı 0°C nin altına düşüncüye kadar soğutulur. Diazolama reaksiyonu için NaNO₂ çözeltisi 4-bromanilin çözeltisinin üzerine damla damla ilave edilir. Böylece diazonyum tuzu hazırlanmıştır.

Aldehiti oluşturmak için ise; diazonyum tuzu çözeltisi üzerine 12,21 g (0,1 mol) salisilaldehitin, %10'luk NaOH ve 150 mL saf su ile hazırlanan çözeltisi damla damla ilave edilir. İlave edilirken pH 7'ye ayarlanır. Reaksiyonun tamamlanması ile sarı renkli çökelek

elde edilir. Elde edilen çökelek süzülerek oda sıcaklığında kurutulur. 5 - [(E) - (4-bromofenil) diazenil]-2-hidroksibenzaldehitin erime noktası 209-210 °C, verimi %90 olarak bulunmuştur.

Çizelge3.2. (E) -5 - ((4-bromfenil) diazenyl)-2-hidroksibenzaldehit in fiziksel özellikleri

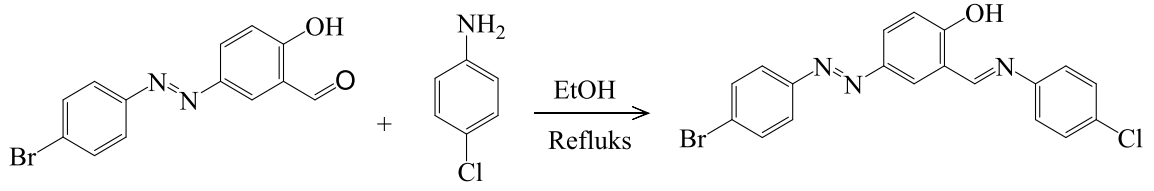


(E)-5-((4-bromfenil)diazenyl)-2-hidroksibenzaldehit

MA	305,12 gr/mol
Kapalı	C ₁₃ H ₉ BrN ₂ O ₂
Formülü	
Renk	Sarı
Verim	% 90
Erime	209-210 °C
Noktası	
Çözünürlük	EtOH ve MeOH'de ısıtılarak çözüldüğü, saf suda hiç çözünmediği ve
Testi	CH ₂ C ₂ , CHC ₃ , EtOAc, THF, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözüldüğü gözlemlenmiştir.

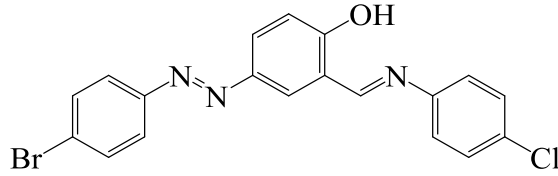
3.2.2. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(4-klorofenil)imino)metil)fenol Sentezi (N¹)

5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit (0,305 gr, 1mmol) üzerine çözününceye kadar etanol eklendi ve reflux edilerek 5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit'in daha iyi çözünmesi sağlandı. 4-kloranilin (0,127 gr, 1 mmol) ayrı bir beherde yine yeterince etanol ile çözünmesi sağlandı. Çözünmüş olan 5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit'in üzerine 4-kloranilin çözeltisi eklendi. 24 saat karıştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Soğumaya bırakılan 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(4-klorofenil)imino)metil)fenol (0,243 g , 0.5 mmol) % 70 verimle katı turuncu bir madde olarak elde edildi (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. ((E)-(4-bromfenil)diazenil)-2-((E)-((4-klorofenil)imino)metil)fenol sentezi.

Çizelge 3.3. N¹ Ligandının fiziksel özellikleri



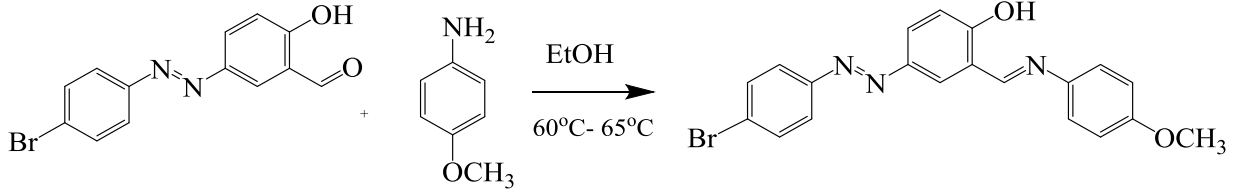
4-((E)-(4-bromfenil)diazenil)-2-((E)-((4-klorfenil)imino)metil)fenol

MA	414.69 g/mol
Kapalı Formülü	C ₁₉ H ₁₃ BrClN ₃ O
Renk	Turuncu
Verim	%70
Erime Noktası	225 °C
Çözünürlük Testi	EtOH ve MeOH'de ısıtılarak çözüldüğü, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , EtOAc, DMSO, DMF gibi çözücülerde tam çözüldüğü ve saf suda hiç çözünmediği gözlemlenmiştir.

3.2.3. 4-[(E)-(4-Bromofenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-metoksifenil)imino]metil]fenol Sentezi (N²)

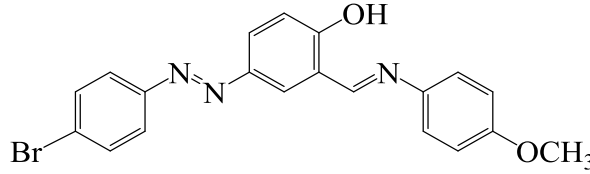
5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit (0,305 gr, 1mmol) üzerine çözüncüye kadar etanol eklendi ve reflux edilerek 5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit'in daha iyi çözünmesi sağlandı. *p*-anisidin (0,123 gr, 1mmol) ayrı bir beherde yine yeterince etanol ile çözüldü. Çözünmüş olan 5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit'in üzerine çözünmüş *p*-anisidin çözeltisi eklendi. 24 saat karıştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Soğumaya bırakılan 4-[(E)-(4-

bromofenil)diazenil]-2-{(E)-[(4-metoksifenil)imino]metil}fenol (0,28 g , 0.6 mmol) % 75 verimle katı turuncu bir madde olarak elde edildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-metoksifenil)imino]metil]fenol sentezi.

Çizelge 3.4. N² Ligandının fiziksel özellikleri



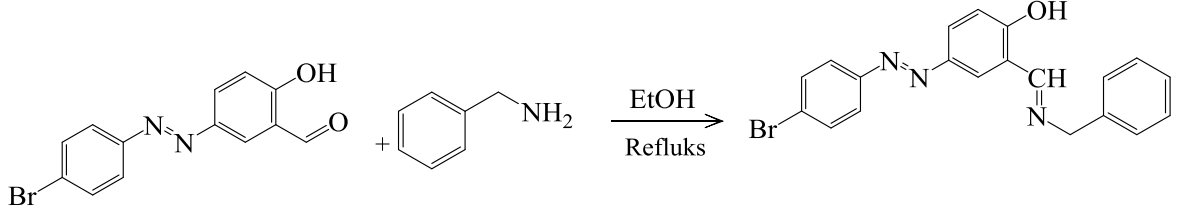
4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-metoksifenil)imino]metil]fenol

MA	410.27 g/mol
Kapalı Formülü	C ₂₀ H ₁₆ BrN ₃ O ₂
Renk	Turuncu
Verim	%75
Erime Noktası	230 °C
Çözünürlük Testi	EtOH ve MeOH'de ısıtılarak çözüldüğü, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , EtOAc, DMSO, DMF gibi çözücülerde tam çözüldüğü ve saf suda hiç çözünmediği gözlemlenmiştir.

3.2.4. 2-[(E)-(benzilimino)metil]-4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]fenol Sentezi (N³)

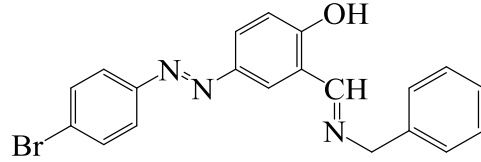
5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit (0,305 gr, 1mmol) üzerine çözününceye kadar etanol eklendi ve reflux edilerek 5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit'in daha iyi çözünmesi sağlandı. Benzilamin (0,123 gr, 1mmol) ayrı bir beherde yine yeterince etanol ile çözünmesi sağlandı. Çözünmüş olan 5-[(E)-(4-

bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit'in üzerine çözülmüş benzilamin çözeltisi eklendi. 24 saat karıştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Soğumaya bırakılan 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)metil)fenol (0,24 g , 0,55 mmol) % 76 verimle katı turuncu bir madde olarak elde edildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. 2-((E)-(benzylimino)metil)-4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)fenol sentezi.

Çizelge 3.5. N³ Ligandının fiziksel özellikleri



2-((E)-(benzylimino)metil)-4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)fenol

MA 394,27 g/mol

Kapalı Formülü C₂₀H₁₆BrN₃O

Renk Turuncu

Verim %76

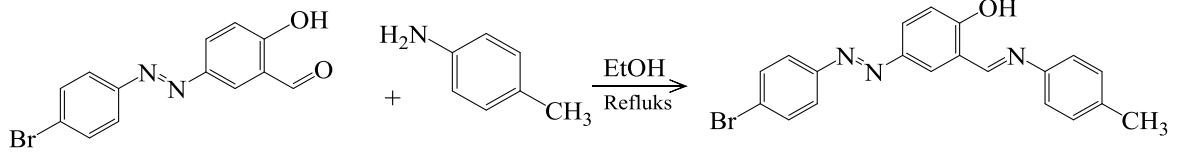
Erime Noktası 164-166 °C

Çözünürlük Testi EtOH ve MeOH'de ısıtılarak çözüldüğü, CH₂Cl₂, CHCl₃, EtOAc, DMSO, DMF gibi çözücülerde tam çözüldüğü ve saf suda hiç çözünmediği gözlemlenmiştir.

3.2.5. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)metil)fenol Sentezi (N⁴)

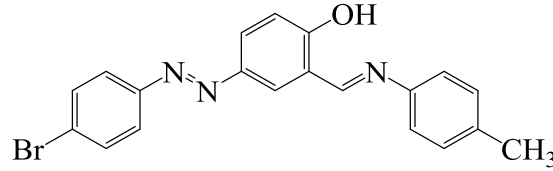
5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit (0,305 gr, 1mmol) üzerine çözününceye kadar etanol eklendi ve reflux edilerek 5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit'in daha iyi çözünmesi sağlandı. *p*-tolidin (0,123 gr, 1mmol) ayrı bir

beherde yine yeterince etanol ile çözünmesi sağlandı. Çözünmüş olan 5-[(E)-(4-bromofenil) diazenil]-2-hidroksibenzaldehit'in üzerine çözünmüş *p*-tolidin çözeltisi eklendi. 24 saat karıştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Soğumaya bırakılan 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)metil)fenol (0,4 g , 0.9 mmol) % 80 verimle katı turuncu bir madde olarak elde edildi (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. ((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)metil)fenol sentezi.

Çizelge 3.6. N⁴ Ligandının fiziksel özellikleri



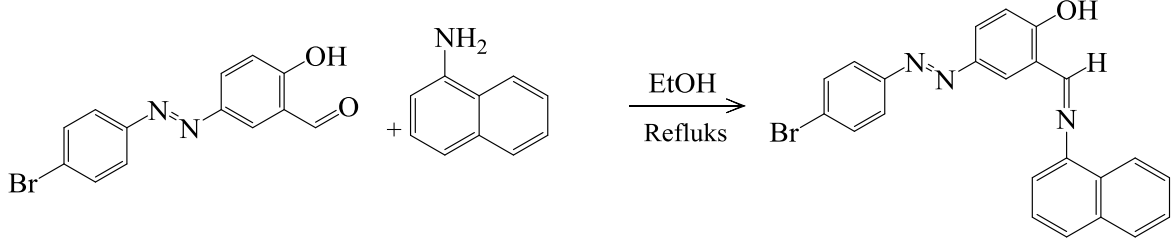
4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)metil)fenol

MA	394,27 g/mol
Kapalı Formülü	C ₂₀ H ₁₆ BrN ₃ O
Renk	Turuncu
Verim	%80
Erime Noktası	180 °C
Çözünürlük Testi	EtOH ve MeOH'de ısıtılarak çözüldüğü, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , EtOAc, DMSO, DMF gibi çözücülerde tam çözüldüğü ve saf suda hiç çözünmediği gözlemlenmiştir.

3.2.6. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((naphthalen-1-ylimino)metil)fenol Sentezi (N⁵)

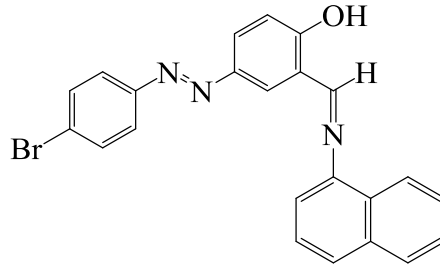
5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit (0,305 gr, 1mmol) üzerine çözününceye kadar etanol eklendi ve reflux edilerek 5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehid'in daha iyi çözünmesi sağlandı. Naftilamin (0,123 gr, 1mmol) ayrı bir

beherde yine yeterince etanol ile çözünmesi sağlandı. Çözünmüş olan 5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit'in üzerine çözünmüş naftilamin çözeltisi eklendi. 24 saat karıştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Soğumaya bırakılan 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)metil)fenol (0,24 g , 0,55 mmol) % 78 verimle katı sarı bir madde olarak elde edildi (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((naftalin-1-imino)metil)fenol sentezi.

Çizelge 3.6. N⁵ Ligandının fiziksel özellikleri



4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((naftalin-1-imino)metil)fenol

MA 430,31 g/mol

Kapalı Formülü C₂₃H₁₆BrN₃O

Renk Sarı

Verim %78

Erime Noktası 158 °C

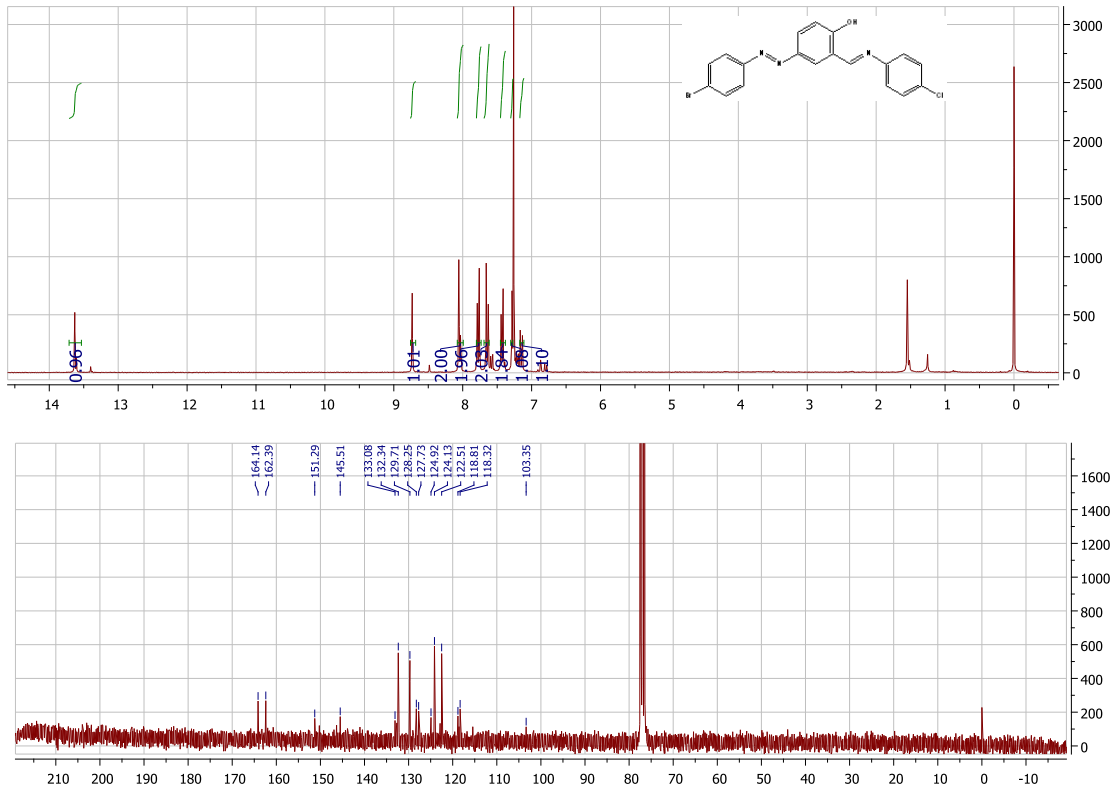
Çözünürlük Testi EtOH ve MeOH'de ısıtılarak çözündüğü, CH₂Cl₂, CHCl₃, EtOAc, DMSO, DMF gibi çözücülerde tam çözündüğü ve saf suda hiç çözünmediği gözlemlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışma 2017/1-50YLS nolu Yüksek lisans tez çalışması olup BAP tarafından desteklenmiştir. Bu proje kapsamında 5-[(*E*)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit isimli azo-aldehit bileşiği sentezlenmiş olup, bu azo-aldehit bileşiğinden 5 adet Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Bu ligandlar çeşitli analitik ve spektroskopik metotlar ile karakterize edilmiştir.

4.1. 4-((*E*)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((*E*)-(4-klorofenil)imino)metil)fenol Sentezi (N¹)

5-[(*E*)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit ile 4-kloranilin (1:1) kloroform ortamında reaksiyona sokularak turuncu renkli 4-((*E*)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((*E*)-(4-klorofenil)imino)metil)fenol (şekil 3.2) elde edilmiştir. % 70 verimle sentezlenen ve oda sıcaklığında kararlı olan bu Schiff bazı ligandının EtOH ve MeOH da ısıtılarak çözüldüğü, suda hiç çözünmediği ve CH₂Cl₂ THF, EtAc, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözüldüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1. N¹ ligandına ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

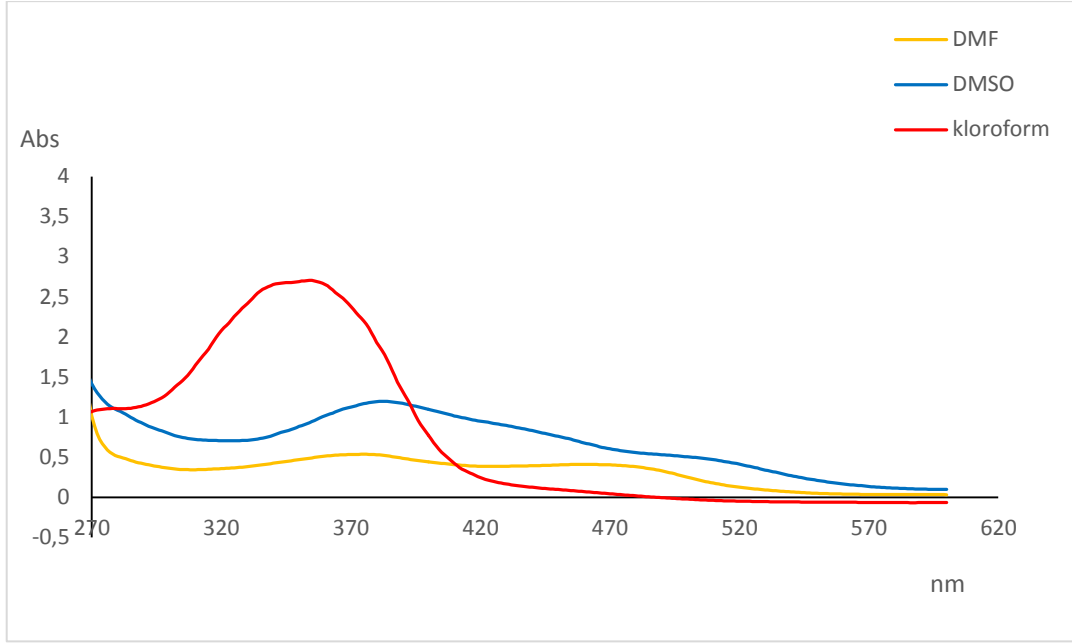
Yapıdaki NMR’ da bulunan OH grubuna ait singlet 13.96 ppm’de azometin grubuna ait singlet proton da 8.73 ppm’de gözlenmiştir. 8.04-7.08 ppm arasındaki pikler ise yapıda bulunan benzen halkalarına ait proton pikleridir.

Sentezlenen N¹ ligandının ¹³C NMR spektrum değerleri N¹’in yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Ligandın ¹³C NMR spektrumunda 164.14 ppm’deki pik azometin karbonuna, 118.32-162.14 ppm aralığındaki pikler ise benzen karbonlarına ait piklerdir.



Şekil 4.2. N¹ Ligandına ait FTIR spektrumu.

N¹ ligandının IR spektrumu incelendiğinde 3434 ve 3075 cm⁻¹’deki bandlar sırasıyla $\nu(\text{OH})$ ve $\nu(\text{Ar-CH})$ gruplarına ait karakteristik titreşim bandlarıdır (Gibson, 1988). Azo bileşiklerine ait karakteristik bandlardan biri olan $-\text{N}=\text{N}-$ grubuna ait band, N¹ ligandı için 1565 cm⁻¹’de gözlenmiştir [31]. Bütün Schiff bazları 1640-1610 cm⁻¹ arasında $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait bandlar vermektedirler. N¹’de de bu band 1606 cm⁻¹’de ortaya çıkmıştır [32].

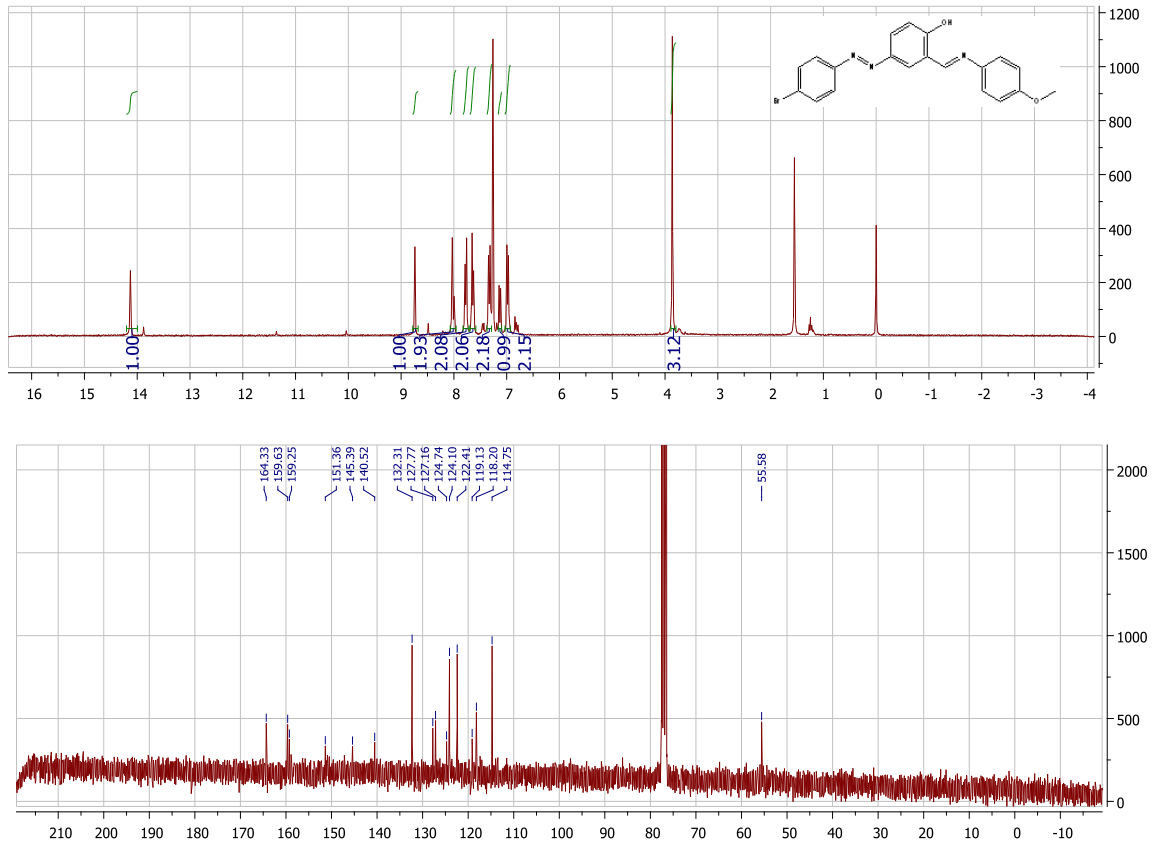


Şekil 4.3. N¹ ligandına ait UV spektrumları.

Ligandların UV spektrumları farklı polariteye sahip üç farklı çözücü içerisinde oda sıcaklığında alınmıştır. Spektrumlar incelendiğinde 320-400 nm arasındaki bölgede karşımıza çıkan band aromatik halkadaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. 450-550 nm arasında bir band daha gözlenmektedir [35]. Daha önceki çalışmalarda *o*-hidroksi schiff baz ligandlarının tautomeri çalışmalarında yaklaşık 420-520 nm arasında görülen bandın ligandın çözücü ortamında keto-amin tautomeri gösterdiğini belirtmektedir. Bu çalışmalara benzer olarak bizim ligandlarımızda da ~400 nm de görünen ve polarite ile absorbansı artan bu pikin ligandların keto-amin tautomerik formda olduğunu desteklemektedir.

4.2. 4-[(E)-(4-Bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(4-metoksifenil)imino]metil}fenol Sentezi (N²)

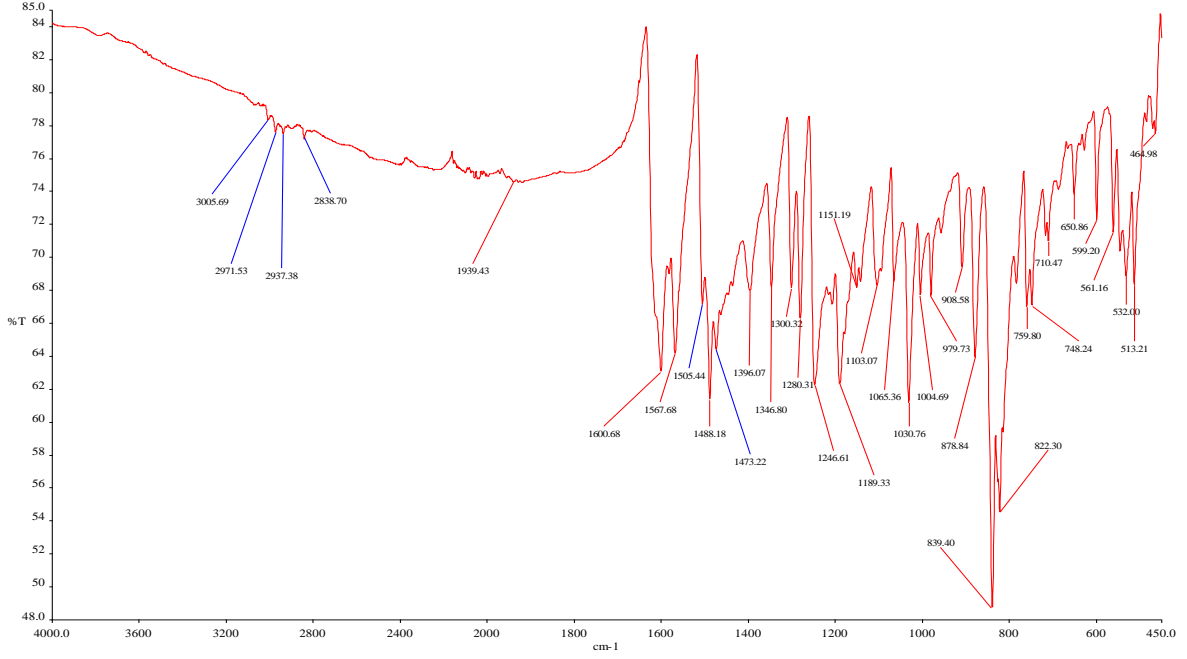
5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehyt ile *p*-anisidin (1:1) kloroform ortamında reaksiyona sokularak turuncu renkli 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(4-metoksifenil)imino)metil}fenol (şekil 3.3) elde edilmiştir. % 75 verimle sentezlenen ve oda sıcaklığında kararlı olan bu Schiff bazı ligandının EtOH ve MeOH da ısıtılarak çözüldüğü, suda hiç çözünmediği ve CH₂Cl₂, THF, EtAc, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözüldüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. N^2 ligandına ait 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

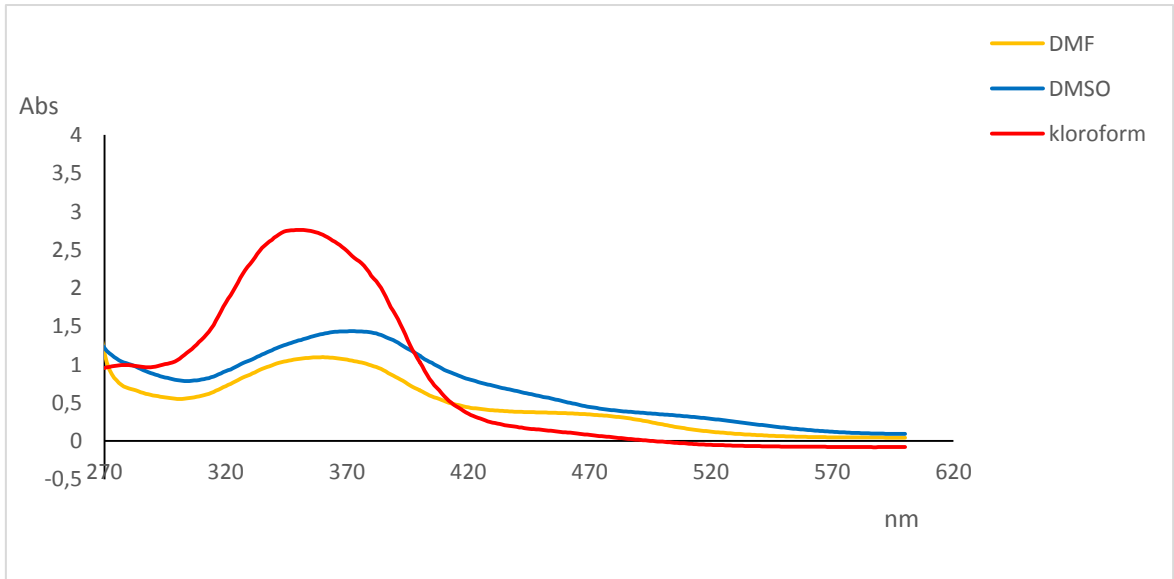
14.13 ppm'de gözlenen singlet pik yapıda bulunan OH grubuna aittir. Azometin grubuna ait singlet pik ise 8.01 ppm'de ortaya çıkmıştır. 7.77-6.98 ppm arasındaki pikler benzen halkalarına ait proton pikleridir.

Sentezlenen N^2 ligandının ^{13}C NMR spektrum değerleri N^2 'in yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Ligandın ^{13}C NMR spektrumunda 164,33 ppm'deki pik azometin karbonuna, 118,20-159,13 ppm aralığındaki pikler ise benzen karbonlarına ve 55.58 ppm'deki pik ise alifatik karbona ($O-CH_3$) ait piklerdir.



Şekil 4.5. N² Ligandına ait FTIR spektrumu .

N² ligandının IR spektrumu incelendiğinde 3005,69 cm⁻¹'deki band sırasıyla $\nu(\text{OH})$ grubuna ait karakteristik titreşim bandıdır. 2971-2838 cm⁻¹'deki bandlar ise alifatik karbona ait bandlardır. Azo bileşiklerine ait karakteristik bandlardan biri olan $-\text{N}=\text{N}-$ grubuna ait band, N² ligandı için 1567 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bütün Schiff bazları 1635-1610 cm⁻¹ arasında $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait bandlar vermektedirler. N²'de de bu band 1600 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır [32].

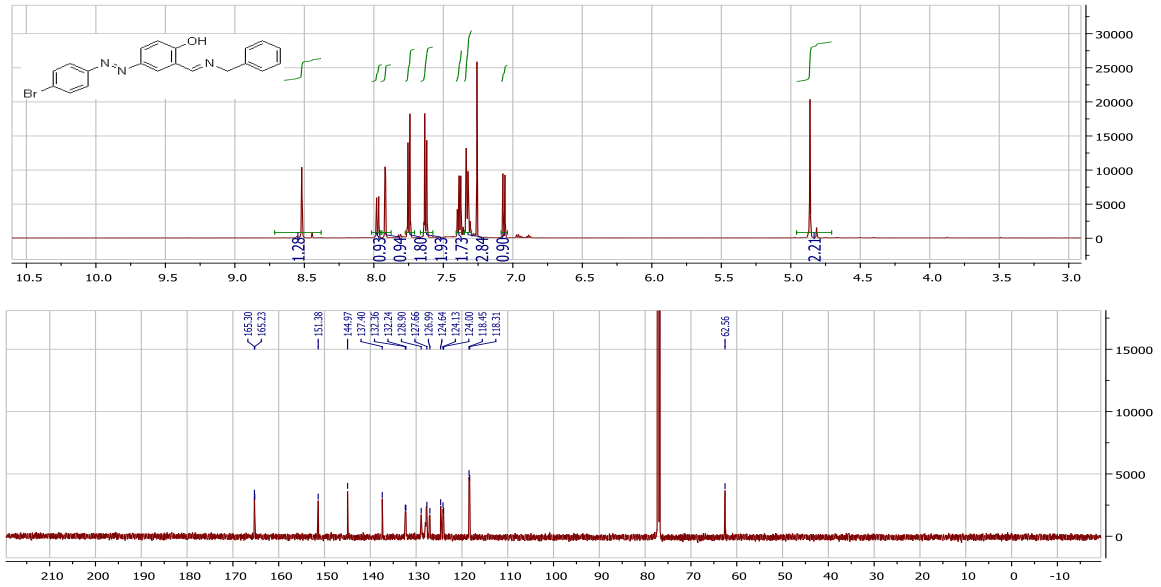


Şekil 4.6. N² ligandına ait UV spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde 320-400 nm arasındaki bölgede karşımıza çıkan band aromatik halkadaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. 450-550 nm arasında bir band daha gözlenmektedir [35]. Daha önceki çalışmalarda *o*-hidroksi schiff baz ligandlarının tautomeri çalışmalarında yaklaşık 400 nm’de görülen bandın ligandın çözücü ortamında keto-imin tautomeri gösterdiğini belirtmektedir. Bu çalışmalara benzer olarak bizim ligandlarımızda da ~400 nm de görünen ve polarite ile absorbanası artan bu pikin ligandların keto-amin tautomerik formda olduğunu desteklemektedir.

4.3. 2-((E)-(benzilimino)metil)-4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)fenol Sentezi (N³)

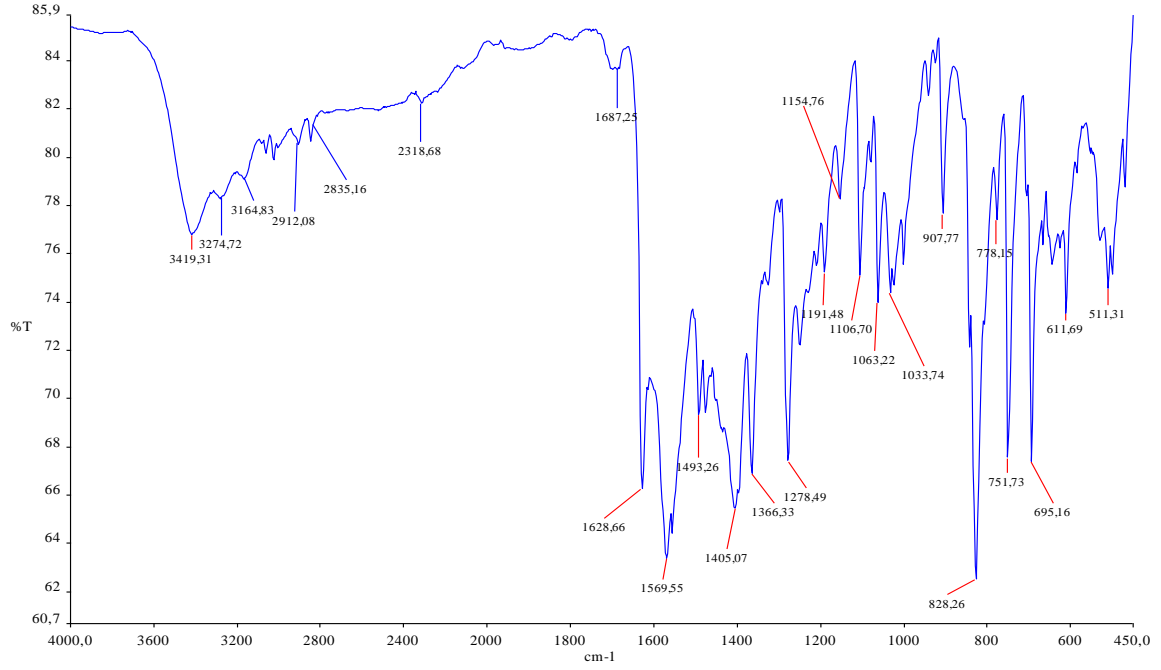
5-[(*E*)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit ile benzilamin (1:1) kloroform ortamında reaksiyona sokularak turuncu renkli 2-((E)-(benzilimino)metil)-4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)fenol (şekil 3.4) elde edilmiştir. % 76 verimle sentezlenen ve oda sıcaklığında kararlı olan bu Schiff bazı ligandının EtOH ve MeOH da ısıtılarak çözüldüğü, suda hiç çözünmediği ve CH₂Cl₂ THF, EtAc, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözüldüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. N³ ligandına ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

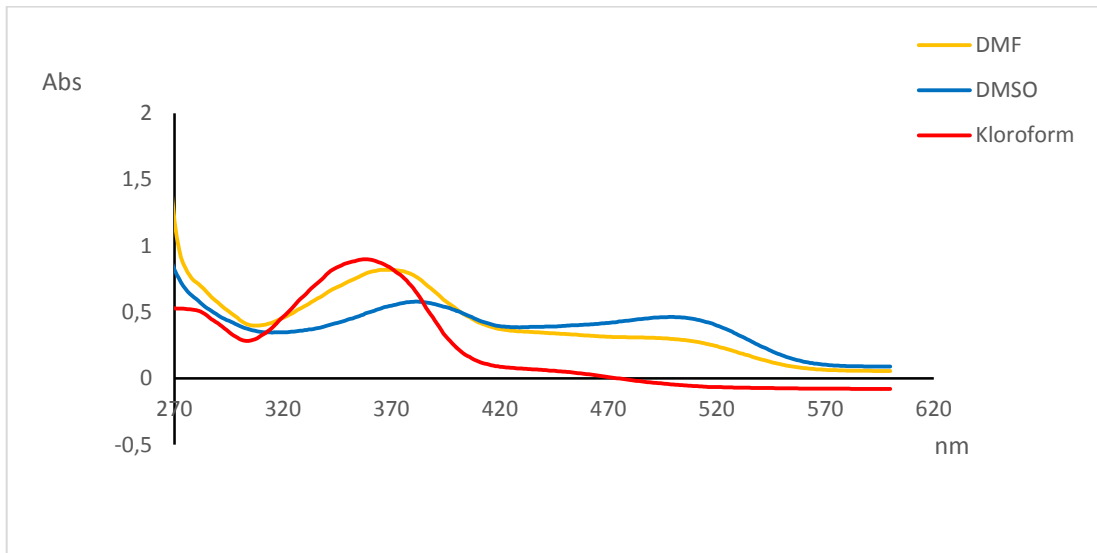
Yapıda bulunan OH grubuna ait singlet 14.14 ppm’de azometin grubuna ait proton da 8.61 ppm’de gözlenmiştir. 8.61-7.5 ppm’deki pikler ise aromatik sisteme ait piklerdir.

Sentezlenen N³ ligandının ¹³C NMR spektrum değerleri N³’in yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Ligandın ¹³C NMR spektrumunda 165.30 ppm’deki pik azometin karbonuna, 118-165 ppm aralığındaki pikler ise benzen karbonlarına ait piklerdir.



Şekil 4.8. N³ Ligandına ait FTIR spektrumu.

N³ ligandının IR spektrumu incelendiğinde 3419 ve 3274 cm⁻¹'deki bandlar sırasıyla $\nu(\text{OH})$ ve $\nu(\text{Ar-CH})$ gruplarına ait karakteristik titreşim bandlarıdır. 2912-2835 cm⁻¹'deki bandlar alifatik karbona ait bandlardır. Azo bileşiklerine ait karakteristik bandlardan biri olan $-\text{N}=\text{N}-$ grubuna ait band, N³ ligandı için 1569 cm⁻¹'de gözlenmiştir [31]. Bütün Schiff bazları 1635-1610 cm⁻¹ arasında $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait bandlar vermektedirler. N³'de de bu band 1628 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır [32].



Şekil 4.9. N³ ligandına ait UV spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde 320-400 nm arasındaki bölgede karşımıza çıkan band aromatik halkadaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. 450-550 nm arasında bir band daha gözlenmektedir [35]. Daha önceki çalışmalarda *o*-hidroksi schiff baz ligandlarının tautomeri çalışmalarında yaklaşık 400 nm’ de görülen bandın ligandın çözücü ortamında keto-amin tautomeri gösterdiğini belirtmektedir. Bu çalışmalara benzer olarak bizim ligandlarımızda da ~400 nm de görünen ve polarite ile absorbanası artan bu pikin ligandların keto-amin tautomerik formda olduğunu desteklemektedir.

X-ray Yapı Çözümü ve Düzeltme

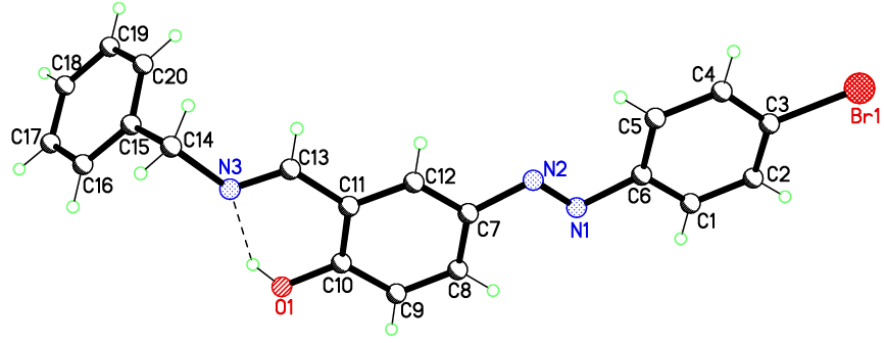
N^5 ve N^2 ’in yapıları direk metot ile çözümlenmiş ve tüm yansımalar F^2 üzerinde artırılmış tüm H olmayan atomlar anizotropik yer değiştirme parametreleriyle artırılmıştır. C ve O atomlarına bağlı H atomları ise binme modeli kullanılarak hesaplanmış pozisyonlara yerleştirilmiştir.

N^3 - N^2 Yapıları

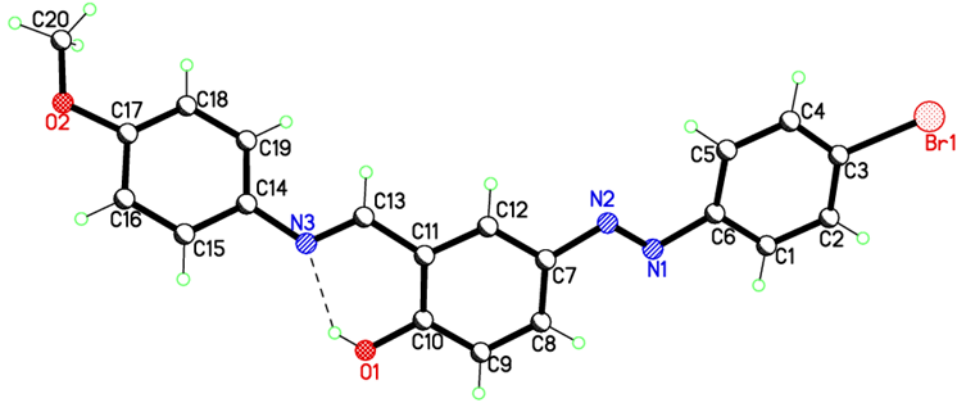
N^3 ve N^2 tek kristal bileşikleri X-ışını kırınım deneyleri için DMF de yavaş uçurulması sonucu büyütülerek elde edilmiştir. Bu bileşiklerin moleküler yapıları tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile açıklanmıştır. Her iki bileşiğin de yapısı monoklinik birimde çözümlenmiştir. Atomların numaralandırılmış halde her iki bileşiğin yapısı (Şekil 4.10.) de gösterilmiştir. Yapıların X-ray kristolografik yapıları ise çizelge 4.3.1 de listelenmiştir. X-ray analizleri bileşiklerdeki katı fazda fenol-imin tautomerik formlarını desteklemektedir. Azometin (N^3 -C13) ve diazo (N^1 - N^2) bağ uzunlukları karakteristik C=N ve N=N bağ uzunlukları ile uyumludur. Bileşikler merkezi fenol halkası (C7/C12) ile azoya bağlı diğer iki fenil halkasına sahiptir. Bileşiklerdeki fenil halkaları C=N veya N=N bağlanmalarına göre trans yönlenmedirler bileşikler için seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları çizelge 4.3.2. de listelenmiştir. Her iki bileşiğin yapısında azobenzen halkası (C1/C6) merkezi fenol halkasına göre (C7/C12) bir miktar kıvrılmıştır ve bu iki halkanın düzlemleri arasındaki açı N^3 için $4.87(18)^\circ$ ve N^2 için $5.97(47)^\circ$ dir. N^3 bileşiğinde (C17/C12) ve (C15/C20) halkaları arasındaki açı $72.54(12)^\circ$ dir. Böylesine büyük bir açı bu halkalar arasında bulunan metilen karbonunun (Ph-CH₂ – N) serbest dönmeye sahip olduğundan olabilir. N^2 bileşiğinde (C17/C17) ve (C14/C19) halkaları arasındaki açı ise $45.17(26)^\circ$ dir.

Her iki bileşikte fenol-imin (O1-H...N3) intramoleküler H bağı göstermektedir. H bağı parametreleri çizelge 4.3.3 de verilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları C...H, C...C, Br...H ve O...H etkileşimleri stabil hale gelmiştir. Moleküler hemde π - π etkileşmesi göstermiştir. N³ ve N² paketlenme diyagramlarıyla π - π etkileşmeleri şekil 4.11 ve 4.12 de gösterilmiştir.

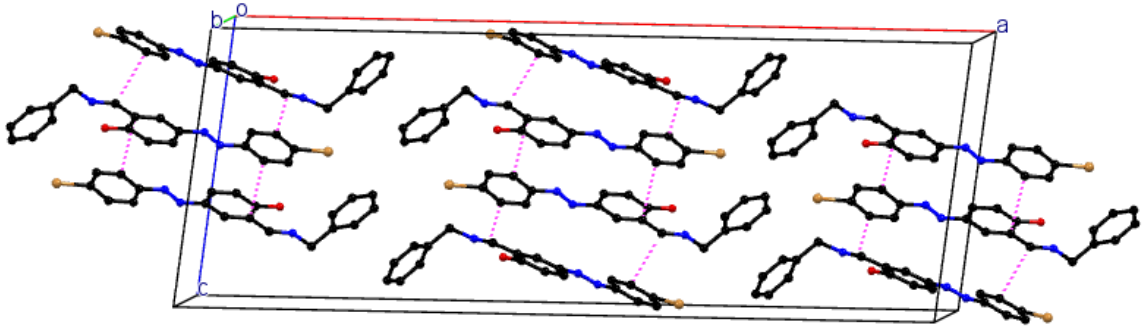
N³



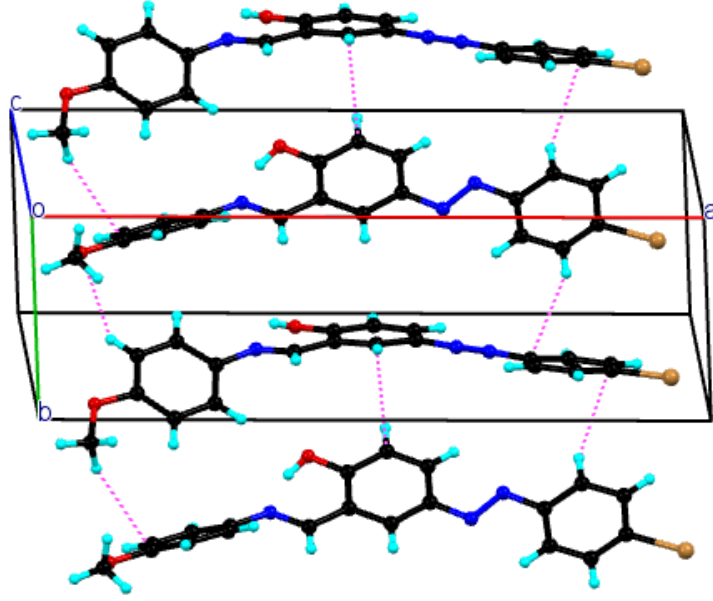
N²



Şekil 4.10. Atom numaralandırma ile N³&N² 'nın moleküler yapıları.



Şekil 4.11. N³ 'ün π - π etkileşimlerini gösteren paket diyagramı.



Şekil 4.12. N^2 'nin π - π etkileşimlerini gösteren paket diyagramı.

Çizelge 4.3.1 Kristal datalar ve yapı arıtımı

Kimlik kodu	N^3	N^2	
Kapalı formül	$C_{20}H_{16}BrN_3O$	$C_{20}H_{16}BrN_3O_2$	
Kristal boyutu	0.16 x 0.11 x 0.09	0.12 x 0.05 x 0.03	
Kristal rengi	Kırmızı/Turuncu	Kırmızı/Turuncu	
Molekül ağırlığı	394.27	410.27	
Kristal sistemi	<i>Monoklinik</i>	<i>Monoklinik</i>	
Uzay grubu	<i>C2/c</i>	<i>Pc</i>	
Birim hücre			
	a(Å)	39.999(5)	20.120(2)
	b(Å)	6.1644(7)	7.0773(8)
	c(Å)	14.5917(18)	6.2560(6)
	α (°)	90	90
	β (°)	97.907(10)	98.919(4)
	γ (°)	90	90
Hacim (Å ³)	3563.7(7)	880.06(16)	
Z	8	2	
Toplanan yansımalar	35204	12416	
Teta için eksizlik	99.9 %	97.5%	
Bağımsız yansımalar [R_{int}]	4486 [0.1155]	12416 [0.050]	
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0606, 0.1263	0.0624, 0.1538	
R1, wR2 (Tüm veriler)	0.1758, 0.1678	0.0777, 0.1642	

Çizelge 4.3.2. Seçilen bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°] N³ ve N²

	N ³	N ²
N(1)-N(2)	1.205(5)	1.243(14)
N(3)-C(13)	1.265(5)	1.290(15)
O(1)-C(10)	1.338(5)	1.356(15)
N(1)-C(6)	1.464(5)	1.439(16)
N(2)-C(7)	1.468(5)	1.441(16)
N(3)-C(14)	1.471(5)	1.424(15)
C(3)-Br(1)	1.884(4)	1.940(12)
N(2)-N(1)-C(6)	112.1(4)	113.3(11)
N(1)-N(2)-C(7)	112.2(3)	112.4(11)
C(13)-N(3)-C(14)	117.9(4)	121.3(11)

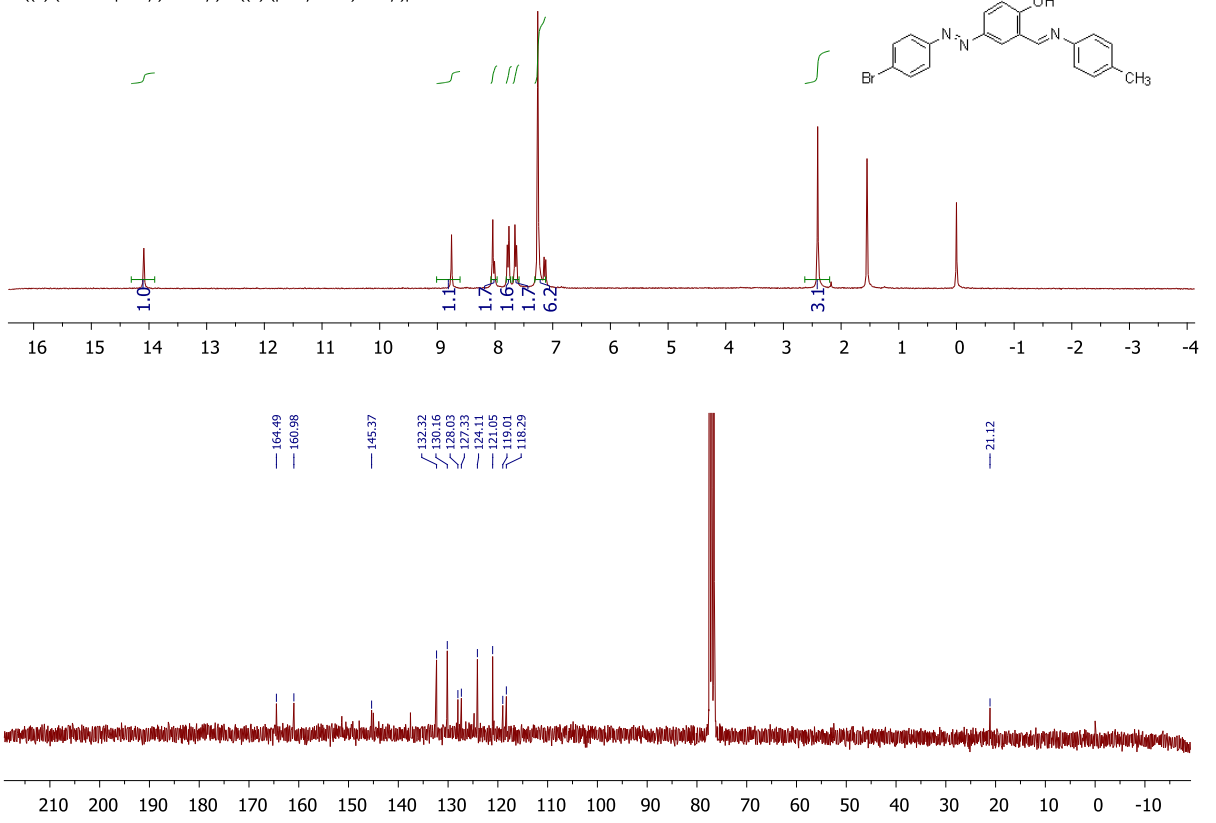
Çizelge 4.3.3. Hidrojen bağı etkileşimleri N³&N² [Å ve °].

Bileşik	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N ³	O(1)-H(1A)...N(3)	0.82(5)	1.86(5)	2.601(5)	148(5)
N ²	O(1)-H(1)...N(3)	0.82	1.91	2.575(14)	137.2

4.4. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)metil)fenol Sentezi (N⁴)

5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehyt ile *p*-tolidin (1:1) kloroform ortamında reaksiyona sokularak turuncu renkli 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((E)-(p-tolylimino)metil)fenol (şekil 3.5) elde edilmiştir. % 80 verimle sentezlenen ve oda sıcaklığında kararlı olan bu Schiff bazı ligandının EtOH ve MeOH da ısıtılarak çözüldüğü, suda hiç çözünmediği ve CH₂Cl₂ THF, EtAc, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözüldüğü gözlemlenmiştir.

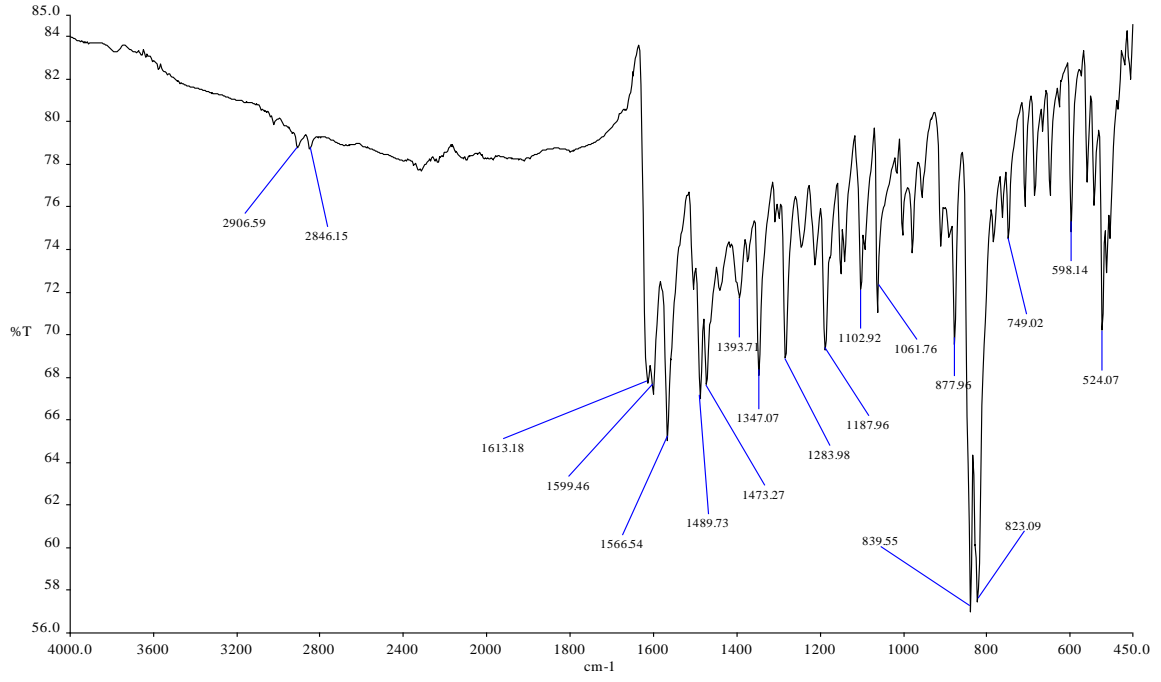
4-((E)-(4-bromophenyl)diazenyl)-2-((E)-(p-tolylimino)methyl)phenol



Şekil 4.13. N⁴ ligandına ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.

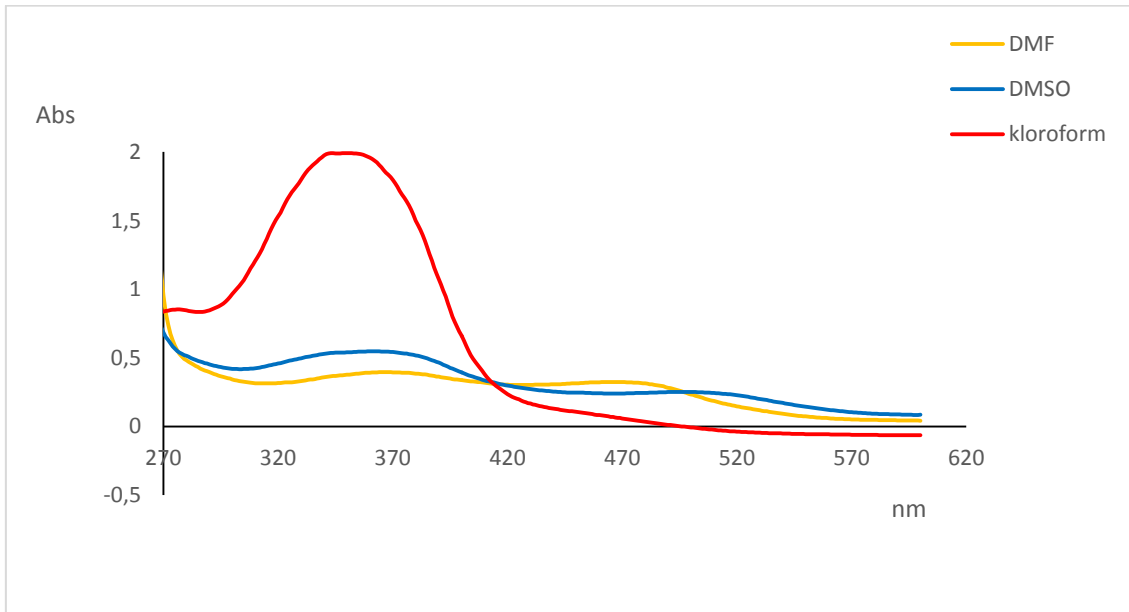
Yapıda bulunan OH grubuna ait singlet 14.09 ppm'de azometin grubuna ait proton da 8.75 ppm'de gözlenmiştir. 7-8 ppm'deki pikler ise aromatik sisteme ait piklerdir.

Sentezlenen N⁴ ligandının ¹³C NMR spektrum değerleri N⁴'in yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Ligandın ¹³C NMR spektrumunda 164.49 ppm'deki pik azometin karbonuna, 118-160 ppm aralığındaki pikler ise benzen karbonlarına ait piklerdir.



Şekil 4.14. N⁴ Ligandına ait FTIR spektrumu.

N⁴ ligandının IR spektrumuna bakıldığında 2846 cm⁻¹ deki pik $\nu(\text{C-H})$ grubuna ait bandı vermektedir. Azo bileşiklerine ait karakteristik bandlardan biri olan $-\text{N}=\text{N}-$ grubuna ait band, N⁴ ligandı için 1566 cm⁻¹'de gözlenmiştir [31]. Bütün Schiff bazları 1635-1610 cm⁻¹ arasında $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait bandlar vermektedirler. N⁴'de de bu band 1613 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır [32].

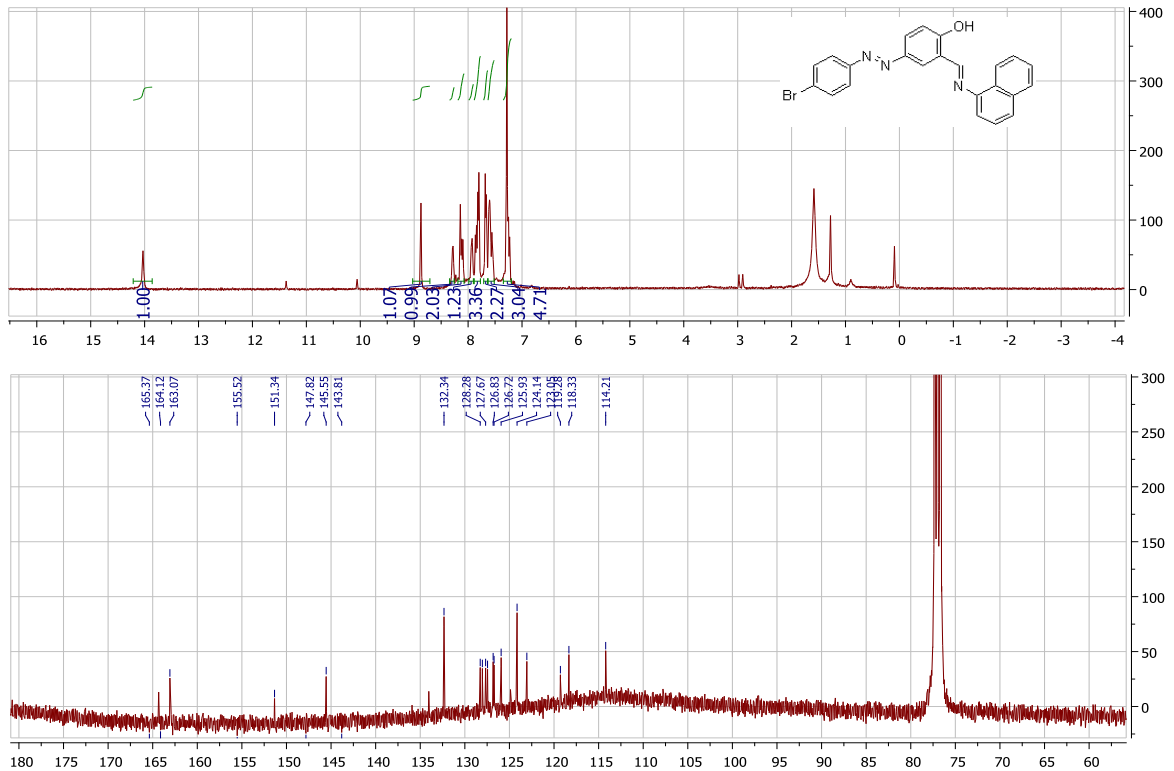


Şekil 4.15. N⁴ ligandına ait UV spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde 320-400 nm arasındaki bölgede karşımıza çıkan band aromatik halkadaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. 450-550 nm arasında bir band daha gözlenmektedir [35]. Daha önceki çalışmalarda *o*-hidroksi Schiff baz ligandlarının tautomeri çalışmalarında yaklaşık 400 nm’ de görülen bandın ligandın çözücü ortamında keto-imin tautomeri gösterdiğini belirtmektedir. Bu çalışmalara benzer olarak bizim ligandlarımızda da ~400 nm de görünen ve polarite ile absorbanası artan bu pikin ligandların keto-imin tautomerik formda olduğunu desteklemektedir.

4.5. 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((naphthalen-1-ylimino)metil)fenol Sentezi (N⁵)

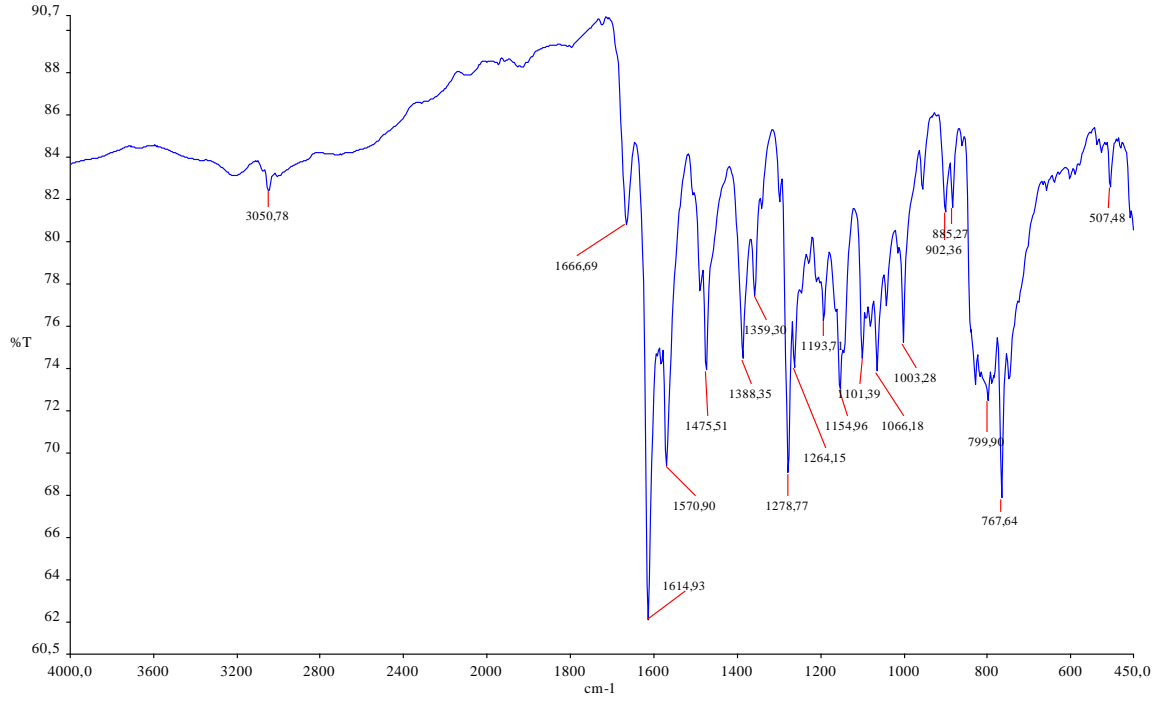
5-[(*E*)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit ile naftilamin (1:1) kloroform ortamında reaksiyona sokularak turuncu renkli 4-((E)-(4-bromofenil)diazenil)-2-((naphthalen-1-ylimino)metil)fenol (şekil 3.6) elde edilmiştir. % 78 verimle sentezlenen ve oda sıcaklığında kararlı olan bu Schiff bazı ligandının EtOH ve MeOH da ısıtılarak çözüldüğü, suda hiç çözünmediği ve CH₂Cl₂, THF, EtAc, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözüldüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16. N⁵ ligandına ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

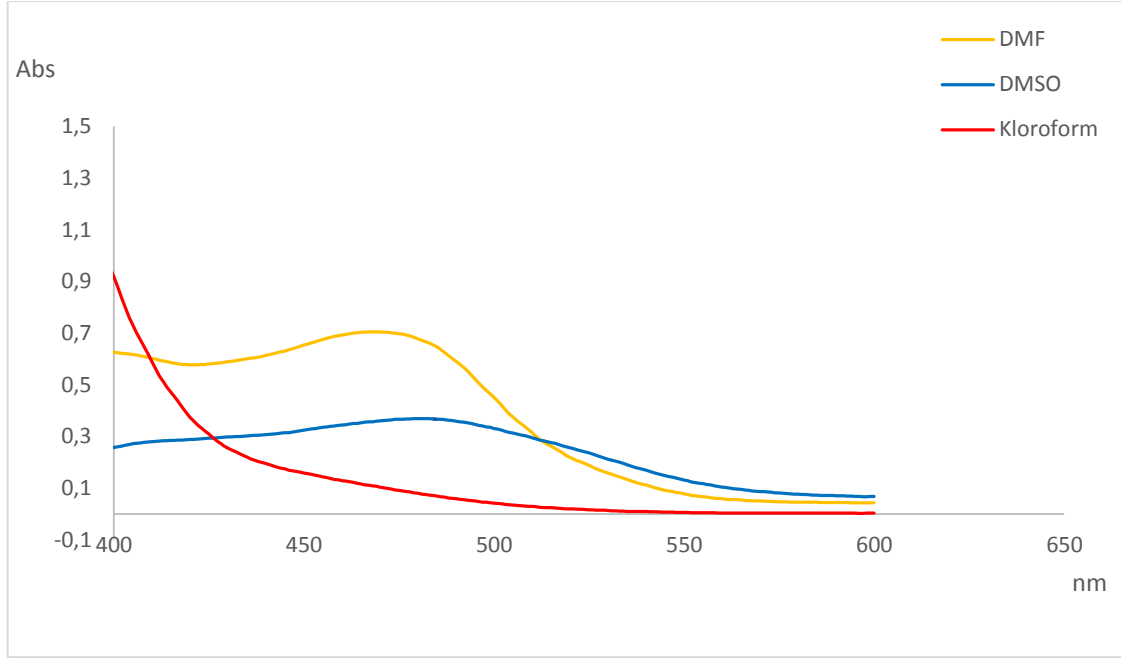
Yapıda bulunan OH grubuna ait singlet 14.03 ppm'de azometin grubuna ait proton da 8.87 ppm'de gözlenmiştir. 8.28-7.24 ppm'deki pikler ise aromatik sisteme ait piklerdir.

Sentezlenen N⁵ ligandının ¹³C NMR spektrum değerleri N⁵'in yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Ligandın ¹³C NMR spektrumunda 165.37 ppm'deki pik azometin karbonuna, 118-164 ppm aralığındaki pikler ise benzen karbonlarına ait piklerdir.



Şekil 4.17. N⁵ Ligandına ait FTIR spektrumu.

N⁵ ligandının IR spektrumu incelendiğinde 3050 cm⁻¹'deki band sırasıyla ν (OH) gruplarına ait karakteristik titreşim bandıdır. Azo bileşiklerine ait karakteristik bandlardan biri olan ν (N=N) grubuna ait band, N⁵ ligandı için 1570 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bütün Schiff bazları 1635-1610 cm⁻¹ arasında ν (C=N) grubuna ait bandlar vermektedirler. N⁵'de de bu band 1614 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.18. N⁵ ligandına ait UV spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde 450-520 nm arasındaki bölgede karşımıza çıkan band aromatik halkadaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. Daha önceki çalışmalarda *o*-hidroksi Schiff baz ligandlarının tautomeri çalışmalarında yaklaşık 400 nm’de görülen bandın ligandın çözücü ortamında keto-imin tautomeri gösterdiğini belirtmektedir. Fakat bu ligand da tautomeri görülmemektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında 4-bromanilin ve 2-hidroksibenzaldehitten çıkılarak önce (E)-5-((4-bromophenyl)diazenyl)-2-hidroksibenzaldehit sentezlenmiştir. Sentezlenen (E)-5-((4-bromofenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit daha sonra 4-kloranilin, *p*-tolidin, *p*-anisidin, benzilamin, naftilamin ile ayrı ayrı reaksiyona sokularak ilgili imin bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların yapıları $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ NMR, FTIR ve UV-vis yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Ayrıca, N^2 ve N^3 bileşiklerinin elde edilen tek kristalleri yardımıyla X-ray analizleri ilk kez bu çalışma kapsamında yapılmıştır.

Bu çalışmaların devamında çeşitli metal grupları kullanılarak metal kompleksleri sentezlenmesi amaçlanıyor. Bu metal kompleksler ise antikanser, biyolojik aktivite gibi alanlarda denemelerinin yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] PEKER, E., (2000).“Azo Grubu Yeni Schiff Bazları Ve Bunların Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş.
- [2] BAŞER, İ ve İNANICI, M., (1990). “Boyar Madde Kimyası”. Marmara Üniversitesi Yayınları, 1.Baskı, 217, İstanbul.
- [3] Birbiçer N.(1998) “Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi” (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- [4] Pooja, T., Malay, C., 2004. Decolourisation of Metal Complex Azo Dyes and Treatment of a Dyehouse Waste by Modified Photo-Fenton (Uv-Vis/ Ferrioxalatel H2O2) Process. *Indian J. Eng. Mater. Sci*, 11, s.499-504.
- [5] Bitmez, Ş., Sayin, K., Avar, B., Köse, M., Kayraldız, A., Kurtoglu, M., 2014. Preparation, Spectral, X-ray Powder Diffraction and Computational Studies and Genotoxic Properties of New Azo–azomethine Metal Chelates. *Journal Mol. Struct.* 1076, s.213–226.
- [6] Zollinger, H., 1961. Methods of Preparing Diazo Compounds. *Azo and Diazo Chem.*, 15.
- [7] Zollinger, H., 1991. Color Chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments (2nd ed.)VCH, Weinheim.
- [8] Karipcin, F., Dede, B., Percin-Ozkorucuklu, S., Kabalcılar, E., 2010, *Dyes and Pigments* 84 14–18.
- [9] Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Aykan, F. Z., Lonecke, P., 2007, *Journal of Molecular Structure* 840 71–89.
- [10] Garg, B. S., Sharma, R. K. and Kundra, E., 2005, *Transition Metal Chemistry* 30:552–559.
- [11] Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Aykan, F. Z., Lonecke, P., 2007, *Journal of Molecular Structure* 840 71–89.
- [12] TÜZÜN, C., 1996, *Organik Kimya*, Ankara, 545-547.
- [13] ÖLMEZ, H., YILMAZ V.T., 1998, *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, Furkan Kitapevi, İstanbul, 285-370.
- [14] ŞENER K., Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Anti Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek

- Lisans Tezi, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Ocak1999 . TARAFDER, B. T. ve MIAH, P.B. 1986. *Revue Roumaine de Chimie*, 31, 5, 529-532.
- [15] PATAI S., 1970. “Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond”, pp. 238-47, Wiley, New York.
- [16] Oskay, E., 1990. *Organik Kimya*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara.
- [17] MURTY, A.S.N. ve REDDY, A.R., 1981, *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, 90, 519
- [18] BURGER, K., 1973, *Organic Reagents in Metal Analysis*. Pergamon Press, New York.
- [19] YAZICI, A. VE KARABAĞ, E.T., 1988, Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
- [20] Ayman A. Abdel Aziz, Fatma M. Elantabli, H. Moustafa, Samir M. El-Medani (2017). “Spectroscopic, DNA binding ability, biological activity, DFT calculations and non linear optical properties (NLO) of novel Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes with ONS Schiff base.” *Journal of Molecular Structure*, 1141, 563-576.
- [21] Demetgül, C., Karakaplan, M., Serin, S., ve Dıgrak, M. (2009). “Synthesis, Characterization, and Biological Properties of Ni(II), Co(II), and Cu(II) Complexes of Schiff Bases Derived from 4-aminobenzylamine.” *Journal of Coordination Chemistry*, 62, 21, s.3544–3551.
- [22] Takashiro Akitsu, Tsubasa Itoh (2010). “Polarized spectroscopy of hybrid materials of chiral Schiff base cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes and photochromic azobenzenes in PMMA films.” *Polyhedron*, 29, 477-487.
- [23] Mukerrem Kurtoglu, Esin Ispir, Nurcan Kurtoglu, Selahattin Serin (2008). “Novel vic-dioximes: Synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity.” *ScienceDirect*, 77, 75-80.
- [24] Mariana Rocha, A. Di Santo, G.A. Echeverría, O.E. Piro, F.D. Cukiernik, S.E. Ulic, Diego M. Gil (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.

- [25] Manoj K. Pal, Nisha Kushwah, Amey P. Wadawale, Debashree Manna, V. Sudarsan, Tapan K. Ghanty, Vimal K. Jain (2015). "Synthesis, characterization, photoluminescence and computational studies of mono- and diorgano-gallium complexes containing azo"
- [26] Fatih Purtaş, Koray Sayın, Gökhan Ceyhan, Muhammet Kose, Mukerrem Kurtoglu (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.
- [27] Munire Sarıgül, Aysel Sari, Muhammet Kose, Vickie McKee, Mahfuz Elmastas, Ibrahim Demirtaş, Mukerrem Kurtoglu (2016). "New bio-active azo-azomethine based Cu(II) complexes." *Inorganica Chimica Acta*, 444, 166-175.
- [28] Cihan Kantar, Vildan Mavi, Nimet Baltas, , Fatih Islamoglu, Selami Sasmaz (2016). "Novel zinc(II)phthalocyanines bearing azo-containing schiff base: Determination of pKa values, absorption, emission, enzyme inhibition and photochemical properties." *Journal of Molecular Structure*, 1122, 88-99.
- [29] Esin Ispir (2009). "The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes." *Dyes and Pigments*, 82, 13-19.
- [30] Abdel-Nasser M.A. Alaghaz, Hoda A. Bayoumi, Yousry A. Ammar, Sarah A. Aldhlmani (2013). "Synthesis, characterization, and antipathogenic studies of some transition metal complexes with N,O-chelating Schiff's base ligand incorporating azo and sulfonamide Moieties." *Journal of Molecular Structure*, 1035, 383-399.
- [31] SOLIMAN, E. M., EL-SHBASY, M., (1994). "Synthesis, characterization and electrical conductivity properties of homo-and hetero-di and trimetallic complexes of mixed azo dyes" *Journal of Materials Science*, 29, 4505-4509.
- [32] EL-SAIËD, A., AYAD, I. M. and ALY, A. S., (1993). *Transition Met. Chem.*, 18, E62, o1727-o1729.
- [33] Bruker (1998). APEX2 and SAINT Bruker AXS Inc.
- [34] G.M. Sheldrick. *Acta Cryst* (2008) A64 112.
- [35] Munire Sarıgül , Pervin Deveci , Muhammet Kose , Ugur Arslan , Hatice Türk Dağı , Mukerrem Kurtoglu, (2015). "New tridentate azo-azomethines and their copper(II) complexes: Synthesis, solvent effect on tautomerism, electrochemical and biological studies " *Journal of Molecular Structure*, 1096, 64-73

- [36] İKİZ, M. (2015). “Azo Grubu İçeren Yeni Schiff Bazı Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.

EKLER

Ligandlara Ait Önemli Veriler

<i>Bileşik</i>	$\nu(OH)$	$\nu(N=N)$	$\nu(C-H)$	$\nu(CH=N)$
N^1	3434-3075	1565	2230	1606
N^2	3005	1567	2971-2838	1600
N^3	3419-3274	1569	2912-2835	1628
N^4	-	1566	2846	1613
N^5	3050	1570	-	1614

Ligandların 1H ve ^{13}C NMR verileri (ppm)

	<i>-OH</i>	<i>-CH=N-</i>	<i>CH₃</i>	<i>-CH=N-</i>
N^1	13.96	8.73	-	164.14
N^2	14.13	8.01	1.29	164.33
N^3	14.14	8.61	1.28	165.30
N^4	14.09	8.75	1.13	164.49
N^5	14.03	8.87	-	165.37

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Nesibe KARATUT
Doğum yeri ve Tarihi : Kahramanmaraş /20.04.1993
Yabancı Dil : İngilizce
Telefon : 05435914502
E posta : nsbe46@gmail.com

Eğitim Durumu:

Lise :Kahramanmaraş Lisesi (2008-2011)
Lisans :Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü (2011-2015)
Yüksek Lisans :Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı,
Anorganik Kimya Bilim Dalı (2015-2018)

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2014	Kipaş Holding	Stajyer
2015	Altınşehir Ticaret ve Mesleki Anadolu Lisesi	Ücretli Öğretmenlik
2016	Çakmakçı Sait İlkokulu	Ücretli Öğretmenlik
2018	Birey Eğitim Kurumları	Kimya Öğretmenliği

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

Esin İspir, Nesibe Denizdurduran, Mesut İkiz “AZO GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZI LİGANDLARININ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” **4. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi (Uluslararası Katılımlı) 18-21 Mayıs, 2017 Burdur**

Projeler

“(E)-5-((4-Bromofenil)diazenil)-2-Hidroksi Benzaldehitten Türetilen Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu” (2017/1-50YLS), BAP Projesi, (Bursiyer)

Sertifikalar:

1. Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği (ISO/IEC 17025 : 2005)
2. İyi Üretim Uygulamaları (GMP)
3. İyi Laboratuvar Uygulamaları (GLP)