



**T.C.**

**HİTİT ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**AMİNO PRİDİN TÜREVLİ AZO VE İMİN BİLEŞİKLERİNİN VE  
AKRİLAT POLİMERİNİN ELDESİ VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Ceyda BEŞKAYA**

**Çorum - 2022**



**AMİNO PRİDİN TÜREVLİ AZO VE İMİN BİLEŞİKLERİNİN VE  
AKRİLAT POLİMERİNİN ELDESİ VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Ceyda BEŞKAYA**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Yüksek Lisans Tezi**

**TEZ DANIŞMANI**

**Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI**

**Çorum 2022**

## KABUL ONAY SAYFASI

Ceyda BEŞKAYA tarafından hazırlanan “Amino Pridin Türevli Azo Ve İmin Bileşiklerinin Ve Akrlat Polimerinin Eldesi Ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 23/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğretim Üyesi Gediz UĞUZ

Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI

Doç. Dr. Sinan BAŞÇEKEN

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve ..... Sayılı kararı ile Ceyda BEŞKAYA'nın Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ

Enstitü Müdür V.

## TEZ BİLDİRİMİ

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.

Ceyda BEŞKAYA



# AMİNO PİRİDİN TÜREVLİ AZO VE İMİN BİLEŞİKLERİNİN VE AKRİLAT POLİMERİNİN ELDESİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ceyda BEŞKAYA

ORCID: 0000-0002-8965-5825

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Aralık 2022

## ÖZET

Schiff bazları ve azo boyarmaddeler özellikle son yıllarda yaygın kullanım alanı göstermektedir. Özellikle Schiff bazları kanser dahil pek çok hastalık tedavisinde kullanılan ilaçların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Azo boyarmaddeleri gıda, tekstil ve benzeri pek çok sektörde kullanılmaktadır. Schiff bazı ve azo boyarmaddelerden hareketle üretilen polimerler de yaygın olarak adsorpsiyon işleminde çevre dostu olarak tercih edilmektedir. Polimerlerin tercih sebebi olan özellikleri vardır. Bu özellikleri nedeniyle atık su arıtma sistemlerinde malzeme üretiminde, tekstil sanayiinde kullanılmaktadır. Polimerler, sağlık dalında yaygın kullanım alanına sahiptir.

Yapılan tez çalışmasında 2- amino piridin, 2-Amino-5-Metil Piridin ve 2-Amino-5- Kloro Piridin çıkış maddeleri kullanılarak 3 farklı Schiff bazı ve 3 farklı azo boyarmadde sentezlenmiştir. Sentez bileşiklerden yararlanılarak yeni akrilol türevli polimerler elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin IR, NMR, Kütle spektroskopisi gibi spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılarak literatüre katkı sağlanmıştır. Yapılan çalışma da hem Schiff hem de akrilol grubu içeren polimerlerin sentezlenmesi kullanım alanı açısından oldukça önemli bir çalışmadır. Polimerleştirme tepkimesi sonucu elde edilen bileşik molekül ağırlığı orta büyüklüktedir. Sentez bileşiklerinin verim oranı %87.94 lere kadar çıkmıştır. Yapılan çalışma elde edilen sentez bileşiklerinin farklı alanlarda kullanımına dönük çalışmalar açısından gelecek vadetmektedir.

**Anahtar Kavramlar:** Schiff bazı, Azo boyarmadde, Akrilol türevi, Homopolimer

**Bilim Kodu:** 20114

**OBTAINING AND INVESTIGATION OF THE SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF AMINO  
PRIDINE DERIVATIVE AZO AND IMINE COMPOUNDS AND THEIR ACRYLATE POLYMER**

Ceyda BEŞKAYA

**ORCID:** 0000-0002-8965-5825

**HITIT UNIVERSITY**

**GRADUATE EDUCATION INSTITUTE**

**December 2022**

**ABSTRACT**

Schiff bases and azo dyes have been widely used in recent years. Especially Schiff bases are used in the preparation of drugs used in the treatment of many diseases, including cancer. Azo dyes are used in many sectors such as food, textile and so on. Polymers produced from Schiff base and azo dyestuffs are also commonly preferred as environmentally friendly in the adsorption process. Polymers have properties that make them preferable. Due to these properties, it is used in the production of materials in wastewater treatment systems and in the textile industry. Polymers are widely used in healthcare.

In the thesis study, 3 different Schiff bases and 3 different azo dyestuffs were synthesized by using 2-amino pyridine, 2-Amino-5-Methyl Pyridine and 2-Amino-5- Chloro Pyridine starting materials. New acryloyl-derived polymers have been synthesized by using synthetic compounds. The structures of the obtained compounds were elucidated by spectroscopic methods such as IR, NMR, and mass spectroscopy, thus contributing to the literature. Synthesis of polymers containing both Schiff and acryloyl groups is a very important study in terms of usage area. The molecular weight of the compound obtained as a result of the polymerization reaction is of medium size. The conversion rate of synthesis compounds increased up to 87.94%. The study is promising in terms of studies on the use of the obtained synthesis compounds in different fields.

**Key Terms:** Schiff base, Azo dyes, Acryloyl derivative, Homopolymer

**Science Code:** 20114

## TEŞEKKÜR

Hazırlamış bulunduğum tez çalışmamda laboratuvar imkanlarını bana açan, gerekli sarf malzemelerini temin eden ve yapı aydınlatmasın da destek veren, çalışmalarım aşamasında kıymetli vaktini bana ayıran ve tecrübelerinden daima yararlandığım danışman hocam Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI'ya minnettarlığımı ve şükranlarımı sunarım.

Sentez bileşiklerinin saflaştırılması aşamasında laboratuvarındaki cihazları kullanmama izin veren Hocam Doç. Dr. Sinan BAŞÇEKEN'e, Çalışma motivasyonumu sağlayan Babam Dr. Öğretim Üyesi Erdal KARADURMUŞ'a, beni büyütüp bu günlere getiren sevgili annem Ferdane KARADURMUŞ'a maddi manevi desteğini eksik etmeyen Eşim Ömer Anıl BEŞKAYA'ya teşekkür ederim.

Tezimi Biricik Kızım İpek BEŞKAYA'ya ithaf ediyorum.

Ceyda BEŞKAYA



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
TABLolar DİZİNİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xii
GİRİŞ .....	1

### 1. BÖLÜM

#### LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	7
1.2. Schiff Bazları ve Özellikleri .....	8
1.3. Schiff Bazların Önemi.....	9
1.4. Pridin Türevli Schiff Bazlar.....	10

### 2. BÖLÜM

#### MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	16
2.2. Kullanılan Cihazlar .....	16
2.3. Saflaştırma Yöntemleri.....	16
2.4. Sentez .....	17
2.4.1. Azo boyarmaddelerinin eldesi .....	17
2.4.2. Schiff bazlarının eldesi .....	18
2.4.3. Akroloil klorür ile esterleşme tepkimeleri.....	18
2.4.4. Polimerleşme tepkimeleri .....	19
2.4.5. Sentez tepkimeleri .....	20

### 3. BÖLÜM

#### BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. FT- IR Spektrumları.....	29
3.2. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans)Spektrumları.....	33
3.3. GPC-SEC Analizi .....	41
<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>43</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>44</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>46</b>
<b>EK -1. Sentez Deneysel Çalışma Resimleri .....</b>	<b>46</b>
<b>EK -2. Polimerleştirme Sentez Raporu.....</b>	<b>49</b>
<b>EK -3. Saflaştırma Yöntemleri .....</b>	<b>50</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil G.1. Hidrojellerin sentezi...	2
Şekil G.2. Zhou ve grubu tarafından elde edilen antibakteriyel akrilat polimerleri.....	3
Şekil G.3. Azo ve akrilat gruplu polimerlerin sentezi.....	4
Şekil G.4. Anyonik ve katyonik monomerler .....	5
Şekil G.5. n-Bütillakrilat ko-polimerleri .....	6
Şekil 1.1. Asit katalizörlüğündeki Schiff Bazı Tepkimesi .....	7
Şekil 1.2. Asit katalizörlü imin oluşum mekanizması .....	7
Şekil 1.3. 5-Hidroksimetil-4-(N-(diaminometilen)-hidrazonometil)-2-metil-piridin-3-ol .....	8
Şekil 1.4. N- hegzadesil-5-iminometil-8hidroksikinolin bileşiğinin sentezi .....	9
Şekil 1.5. Fotokromik ve termokromik özellik gösteren 2-fenilliminometil-fenol Schiff bazı.....	9
Şekil 1.6. Gupta ve ark. Elde etmiş oldukları pridin türevli Schiff bazları .....	12
Şekil 1.7. Jafari ve ark. elde etmiş oldukları Schiff bazları ve metal kompleksleri .....	13
Şekil 1.8. Sheikhshoaie ve ark. elde etmiş oldukları Azo- Schiff bazları .....	13
Şekil 1.9. Kargar ve ark elde etmiş oldukları Schiff bazları .....	14
Şekil 1.10. Chacko ve ark. Elde etmiş oldukları Schiff bazları .....	14
Şekil 1.11. Kaya ve grubu tarafından elde edilen Pridin türevli Schiff bazları.....	15
Şekil 1.12. Habibi ve ark elde etmiş oldukları Schiff bazları ve Ni kompleksi .....	15
Şekil 2.1. Azo Boyarmaddelerinin eldesi.....	17
Şekil 2.2. Schiff bazlarının genel sentez yöntemi.....	18
Şekil 2.3. Azo boyarmaddelerinin akriloil türevlerinin eldesi .....	18
Şekil 2.4. Schiff Bazlarının akriloil türevlerinin eldesi .....	19
Şekil 2.5. Polimerleşme tepkimeleri .....	19
Şekil 3.1. (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenil akrilat, (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenol ve 2-Amino priding in IR spektrumu .....	27
Şekil 3.2. (E)-4-((5-kloropridin-2-il)diazenil)fenol ve 2-Amino 5-Klor Pridinin IR spektrumu .....	28

<b>Şekil 3.3.</b> (E)-4-((5-metilpridin-2-il) diazenil)fenol ve '4-Amino-5-Metil pridin'in IR spektrumu .....	28
<b>Şekil 3.4.</b> (E)-4-((pridin-2-il) imino)metilfenil akrilat, E-4-((Pridin-2-ilimino)metil)fenol ve 2-Amino pridin'in IR Spektrumu .....	29
<b>Şekil 3.5.</b> Poli [(E)-4-(((5-kloropridin-2-il) imino)metil)fenol Akrilat], (E)-4-(((5-kloropridin-2-il) imino)metil)fenol Akrilat ve (E)-4-(((5-kloropridin-2-il) imino)metil)fenol ün IR Spektrumu .....	30
<b>Şekil 3.6.</b> Poli [(E)-4-(((5-metilpridin-2-il) imino)metil)fenol Akrilat], (E)-4-(((5-metilpridin-2-il) imino)metil)fenol Akrilat ve (E)-4-(((5-metilpridin-2-il) imino)metil)fenol ün IR Spektrumu .....	31
<b>Şekil 3.7.</b> (E)-4-((5-kloropridin-2-il) diazenil)fenol bileşiğinin 1H-NMR spektrumu.....	35
<b>Şekil 3.8.</b> (E)-4-((5-kloropridin-2-il) diazenil)fenol bileşiğinin 13C-NMR spektrumu .....	35
<b>Şekil 3.9.</b> E-4-((Pridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğinin 1H-NMR spektrumu .....	36
<b>Şekil 3.10.</b> E-4-((Pridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğinin 13C-NMR spektrumu .....	36
<b>Şekil 3.11.</b> (E)-4-(((5-kloropridin-2-il) imino)metil)fenol bileşiğinin 1H-NMR spektrumu ...	37
<b>Şekil 3.12.</b> (E)-4-(((5-metilpridin-2-il) imino)metil)fenol bileşiğinin 13C--NMR spektrumu .	37
<b>Şekil 3.13.</b> (E)-4-(((5-metilpridin-2-il) imino)metil)fenol bileşiğinin 13C-NMR spektrumu	38
<b>Şekil 3.14.</b> (E)-4-((pridin-2-il) imino)metilfenil akrilat bileşiğinin 1H-NMR spektrumu ....	38
<b>Şekil 3.15.</b> (E)-4-((pridin-2-il) imino)metilfenil akrilat bileşiğinin 13C-NMR spektrumu.....	39
<b>Şekil 3.16.</b> (E)-4-(((5-kloropridin-2-il) imino)metil)fenol Akrilat bileşiğinin 1H-NMR spektrumu.....	39
<b>Şekil 3.17.</b> (E)-4-(((5-kloropridin-2-il) imino)metil)fenol Akrilat bileşiğinin 1H-NMR spektrumu (aromatik bölge) .....	40
<b>Şekil 3.18.</b> (E)-4-(((5-kloropridin-2-il) imino)metil)fenol Akrilat bileşiğinin 13C-NMR spektrumu (aromatik bölge.....	40
<b>Şekil 3. 19.</b> 13 numaralı polimer bileşiğine ait GPC-SEC kromatoğramı .....	41
<b>Şekil 3. 20.</b> 14 numaralı polimer bileşiğine ait GPC-SEC kromatoğramı .....	42

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
<b>Tablo 2.1.</b> Saf girdilerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri .....	17
<b>Tablo 2.2.</b> Elde edilen Schiff bazlarının Yapısı ve %Verimi .....	18
<b>Tablo 3.1.</b> Bileşiklerin IR verileri .....	32
<b>Tablo 3.2.</b> Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR değerleri.....	34
<b>Tablo 3.3.</b> Bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR değerleri.....	34
<b>Tablo 3.4.</b> 14 numaralı polimere ait GPC sonuçları .....	41



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

mL	Mililitre
g	Gram
°C	Derece santigrat
mmol	Milimol
pH	Asitlik değeri
%T	Yüzde geçirgenlik
$\lambda_{\max}$	Maksimum dalga boyu

### Kısaltmalar

NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole ve Visible Spektroskopisi
$^1\text{H}$ -NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
$^{13}\text{C}$ -NMR	Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans
THF	Tetrahidrofur
DCM	Diklorometan

## GİRİŞ

Azo kelimesi Fransızca kökenlidir. Azo boyarmaddeler Kimya endüstrisinin gelişmesinde ve ilerlemesinde önemli bileşiklerdir. Azo boyarmaddelerin esansiyel öncüleri aromatik aminlerdir. Azo boyarmaddeler, kumaş, deri vb. ürünlerle kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girer ve ürünün renklenmesine sebep olurlar. Azo boyarmaddeler, -N=N- azo grubundan oluşur ve tamamen organikdir. Tekstil ve deri malzemelerin boyanması, boyanın ürüne tam olarak rengini vermesini sağlar. Renklendiriciler olarak adlandırılabilirler.

Azo boyalar kozmetik, gıda başta olmak üzere yaygın kullanım alanına sahiptir. Doğal boyar maddeler araştırılarak sentetik boyar maddeler sentezlenmiştir. 1800'lü yılların son çeyreği sentetik boyaların en yaygın kullanım dönemi olarak gösterilebilir. Bu dönemde elde edilme ve uygulama yöntemleri ile ilgili birçok yeni buluşlar boyarmadde üretimini, kimya sektörünün önemli alanlarından biri haline getirmiştir. Günümüzde artarak süren boyarmadde üretimi ve tüketimi nedeniyle, yeni boyarmaddelerin sentezlenmesi alanındaki çalışmalar hızla devam etmektedir (Başer ve ark., 1990).

Tekstil sektöründe kullanılan boyarmaddelerinin büyük bir kısmı kanserojen olan aromatik bileşiklerin türevleridir. Benzen ve benzen türevli bazı aromatik hidrokarbonların kanserojen oldukları bilinmektedir. Bu bileşiklerin fazla miktarda kullanılması insan sağlığı ve çevre açısından tehdit oluşturmaktadır (Kaykıoğlu ve ark., 2006). Alman dermatologların yaptıkları araştırmalara göre, alerjik olayların belli bir yüzdesi giysi kaynaklı olduğu görülmektedir. Özellikle dispersiyon boyarmaddeler sentetik liflerden geçerek insan derisinde alerjiye neden olurlar. 70' li yıllarda yapılan çalışmalarda "çorap boyası alerjisi" (Strumpffarbenallergie) teriminin yerini 90' lı yıllarda "Leggins-allergien" terimi almıştır. Hatch ve Maibach' a göre 49 adet boyarmadde deri ile temas etmesi halinde alerjik sonuçlar oluşturmaktadır. (Pan ve Sun, 2011).

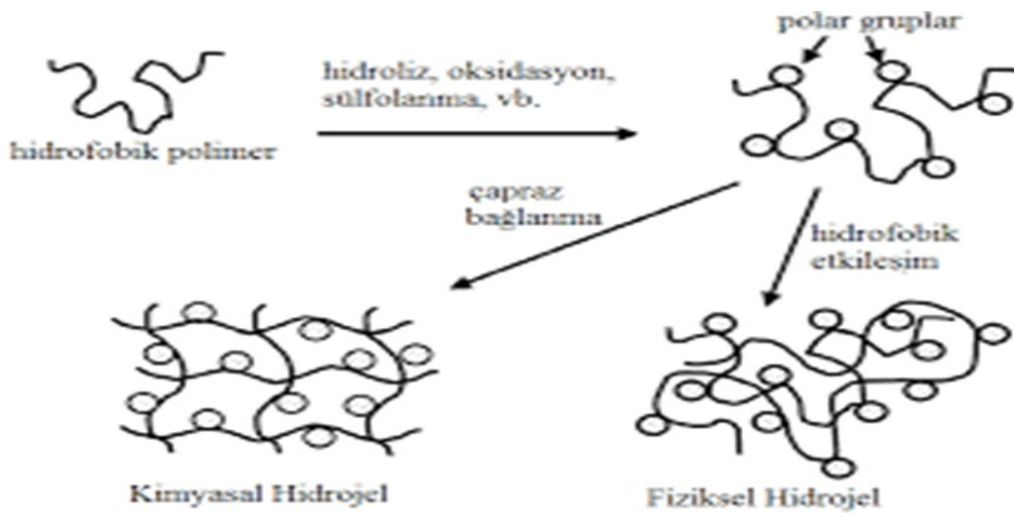
Alerjik boyarmaddelerin başında dispersiyon boyarmaddeler gelmektedir. Bir diğer allerjen boya aromatik aminlere parçalanabilen azo boyarmaddelerinde bulunan p-fenilendiamin de alerjiye sebep olmaktadır. (Kurtoğlu ve Şenol, 2004). Azo boyar maddeleri, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmalarına karşın, biyolojik arıtma sistemlerinde parçalanarak giderilmeye dayanıklı olmaları ve sucul canlılara toksik etki yapmaları nedeni ile atık su arıtımında kullanım sorunu oluşturmaktadır. (Karataş, ve Dursun, 2007).

Halka sistemi içerisinde karbon (C) elementi haricinde oksijen (O), azot (N) veya kükürt (S) gibi elementlerden en az birine sahip olan ve halkalı yapıdaki organik bileşiklere heterosiklik bileşikler (HB) adı verilir. Bu heterosiklik bileşikler sentetik ilaç ve boyar maddenin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadırlar ve tıp alanında kullanılan organik bileşikler arasında ilk sırada yer almaktadır (Kivrak, 2011).

Biyolojik aktif indol bileşikleri yapısal olarak geniş yelpazeye sahip olmakla birlikte, doğada en yaygın olarak bulunan heterosiklik bileşiklerdir. Bu özellikleri nedeniyle indoller birçok ilaç içeriğinde bulunmaktadır (Humphrey, 2006; Gribble 2000; Tocco,2017).

Aldehit veya ketonların yapılarındaki  $>C=O$  karbonil grubunun, azometin  $-CH=N$  grubu haline dönüştüğü bileşiklere Schiff bazları adı verilmektedir (Purtas, 2017). Schiff bazları  $-CH=N-$  yapısına sahip azometinler olup 1864 yılında Hugo Schiff tarafından ilk kez sentezlenmiştir. Bu bazlar birincil aminlerin karbonil bileşikleriyle kondenzasyonu sonucu elde edilmektedirler (Malladi, 2013). Azometinler; R ve R' alkil, aril, sikloalkil gibi heterosiklik gruplardan oluşmakta olup,  $-CH=N-$  yapısına sahiptir. Literatürde birtakım araştırmalar, indol türevli Schiff bazlarının hem ağrı kesici özelliği hem de antiinhibitör etkiye sahip olduğunu göstermektedir. (Lamie, 2016). Yapısında iki azot (N) bir kükürt (S) atomu bulunduran bir diğer Schiff bazı olan Tiyadizol heterosiklik bileşiktir ve biyolojik aktivitesi yüksektir. Tiyadizol bileşeni ile ilgili literatürde çok fazla çalışmaya rastlanılmamıştır (Bak, 1966).

Duyarlı polimerler, buldukları ortamda küçük değişiklikler ile fiziksel ve kimyasal davranışlarında geri dönüşümlü olarak büyük değişimler gösteren polimer yapılar olarak tanımlanabilir. Uyarıya duyarlı hidrojeller (Şekil G.1.), akıllı, zeki, çevreye duyarlı malzemeler olarak da adlandırılırlar. Bu malzemeler son yıllarda en çok çalışılan sistemlerden biri olarak ortaya çıkmıştır. Duyarlı polimerler sıcaklık, pH, ışık, manyetik ve elektrik alan, kimyasal madde, iyonik şiddet, moleküler yük, mekanik hareket, iyonlaşma durumları, agregasyon davranışı gibi çevre değişikliklerini algılayabilirler. Duyarlı polimerlerin tasarım ve kullanımına olan ilginin hızla artması birçok potansiyel uygulama alanları ortaya çıkmıştır. Bu uygulamalar; ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği, yapay organlar, kromatografi, sensör malzeme, biyoyapışabilir arabulucular, kozmetik, boya, yiyecek endüstrisi örnek olarak verilebilir.

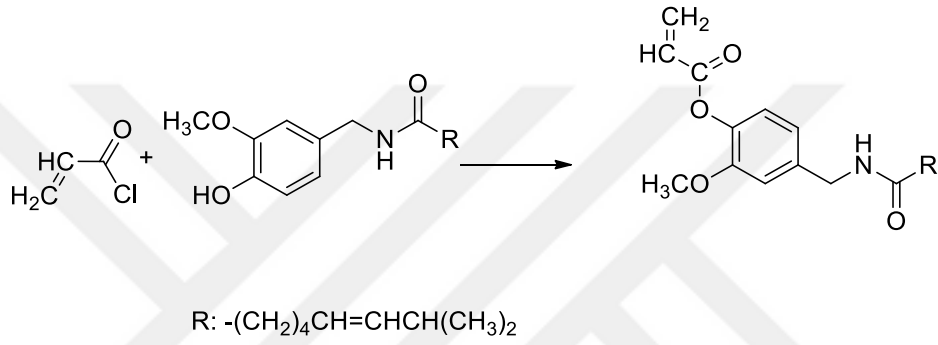


**Şekil G.1.** Hidrojellerin sentezi

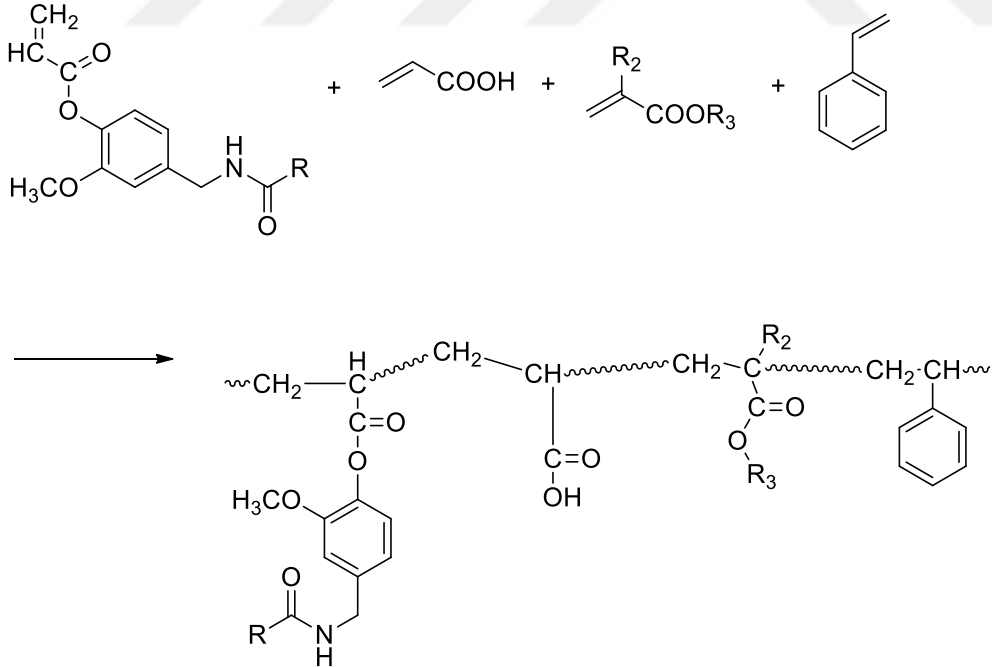


OZhou ve grubu tarafından yapılan çalışma Şekil G.2' de görülmektedir. Buna göre yeni antibakteriyel akrilat polimerleri, iki aşamalı bir reaksiyonla sentezlenmiştir. Birinci adımda Kapsaisin ve akriloil klorür esterleştirilirken, ikinci adımda akrilat monomerleri ve stirenden oluşan bir polimerizasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Esterleşme ürünlerinin verimi yaklaşık % 85.3 olarak bulunmuştur. Polimerlerin karakterizasyonu Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), termogravimetrik analiz (TGA), temas açısı (CA) ile belirlenmiş olup, antibakteriyel çalışmalar için antibakteriyel halka testleri kullanılmıştır. Polimerin ortalama sayı moleküler ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça% 6,5 olan kapsaisin-akrilat dozajına dayanarak 27214 olarak bulunmuştur. TGA, polimerlerin temas açılarının artan miktarda kapsaisin-akrilat ile 77.5 ila 86.2 ° 'de arttığını ortaya koymuştur. Antibakteriyel testler ise polimerlerin mükemmel antimikrobiyal özelliğe sahip olduğunu göstermiştir.

### Birinci adım

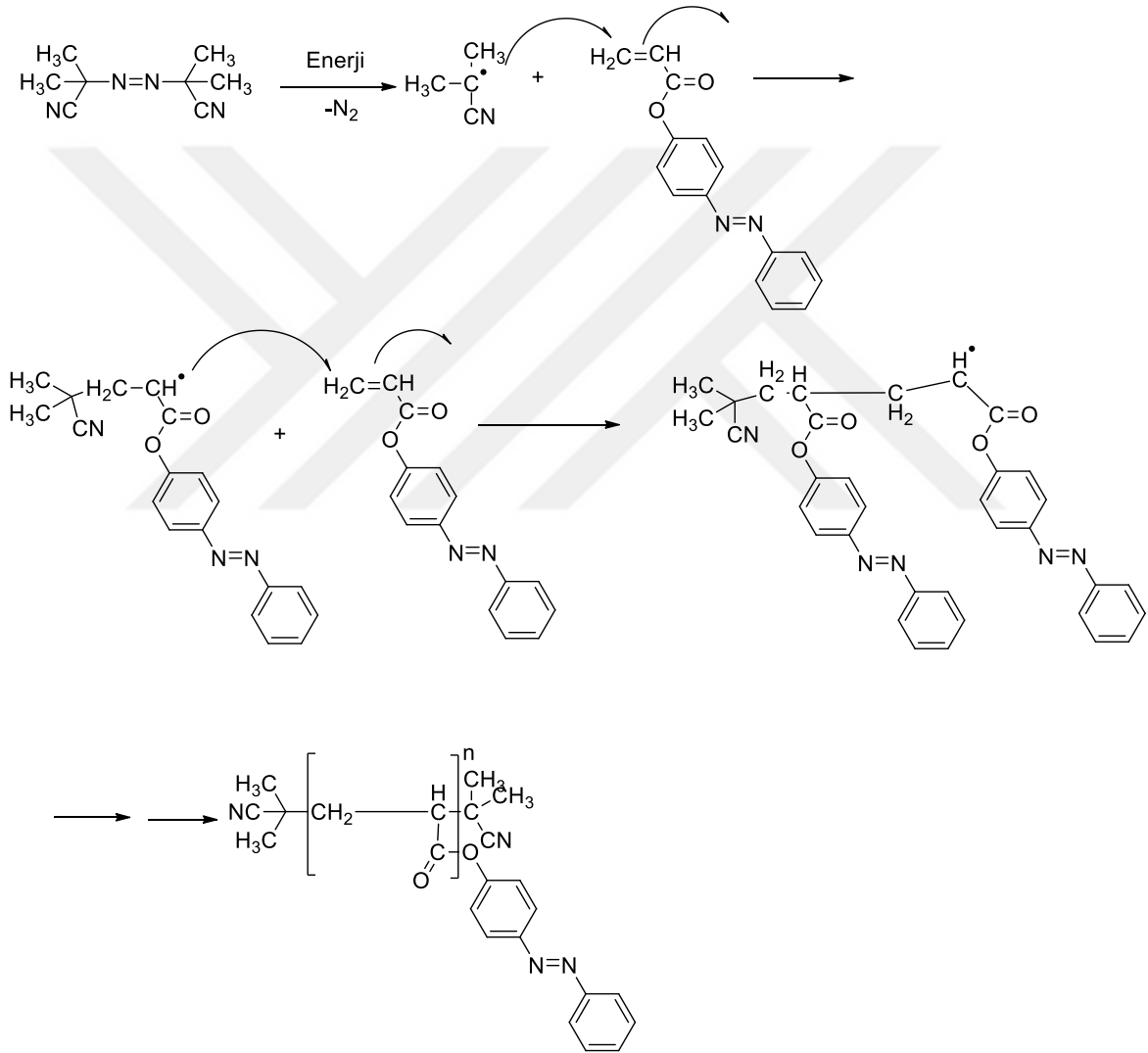


### İkinci adım



**Şekil G.2.** Zhou ve grubu tarafından elde edilen antibakteriyel akrilat polimerleri

Gür M. tarafından yapılan çalışmada azo ve akrilat grubu taşıyan 4-hidroksiazobenzen monoakrilat polimerleri elde edilerek yapısal karakterizasyonları belirlenmiştir. Elde edilen akrilat türevlerinin polimerleşmeleri serbest radikal polimerleşmesi ile gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme tepkimesinde başlatıcı olarak azobisisobütironitril bileşiği kullanılarak, polimerleşme yöntemleri için ise serbest radikal polimerleşmesi, mikrodalga yöntemleri ve ısıtma kullanılmıştır. Kullanılan farklı iki yöntem karşılaştırılmış olup, mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirilen polimerleştirme daha kısa zamanda gerçekleşmiş olup daha dar molekül aralığı dağılımlı polimer elde etme, göreceli olarak daha yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilmesi gibi üstünlük gözlenmiştir.

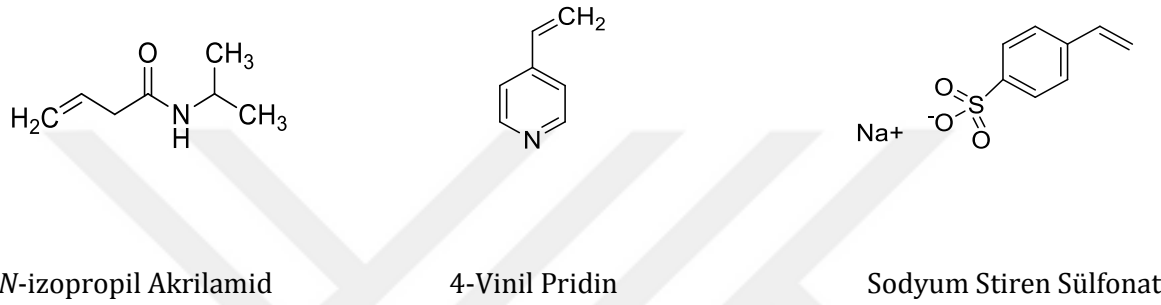


**Şekil G.3.** Azo ve akrilat gruplu polimerlerin sentezi

Polimer içeren duyarlı sistemlerde uyarıların neden olduğu fizikokimyasal değişimin meydana gelmesi önemlidir. Polimer zincirinde makro moleküler düzeyde olan değişiklikler olarak; polimer zincirleri arasındaki hidrofobik-hidrofilik dengenin değişmesi, çözünürlük,

konformasyon, degradasyon ve bağ kırılmasıdır. Polimerlerin yapısında oluşan değişimler olarak sayılabilir.

Son yıllarda, uyarıcılara duyarlı hidrojel, potansiyel uygulama alanları ve benzersiz özellikleri nedeniyle Süper adsorban polimerler (SAP) olarak önemli araştırma konusu haline gelmiştir. Hidrojeller sulu ortamlarda farklı oranlarda şişen çapraz bağlı hidrofilik polimer ağından oluşur. Uyarıya karşı duyarlı hidrojel dış koşullardaki değişiklikten kaynaklı hacimsel faz geçişi gerçekleştirirler. Süper Adsorban polimerlerin sentezi için anyonik monomer olarak Şekil G.4’ de görülen sodyum akrilat, akrilik asit, 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit ve sodyum stiren sülfonat kullanılmaktadır.



*N*-izopropil Akrilamid

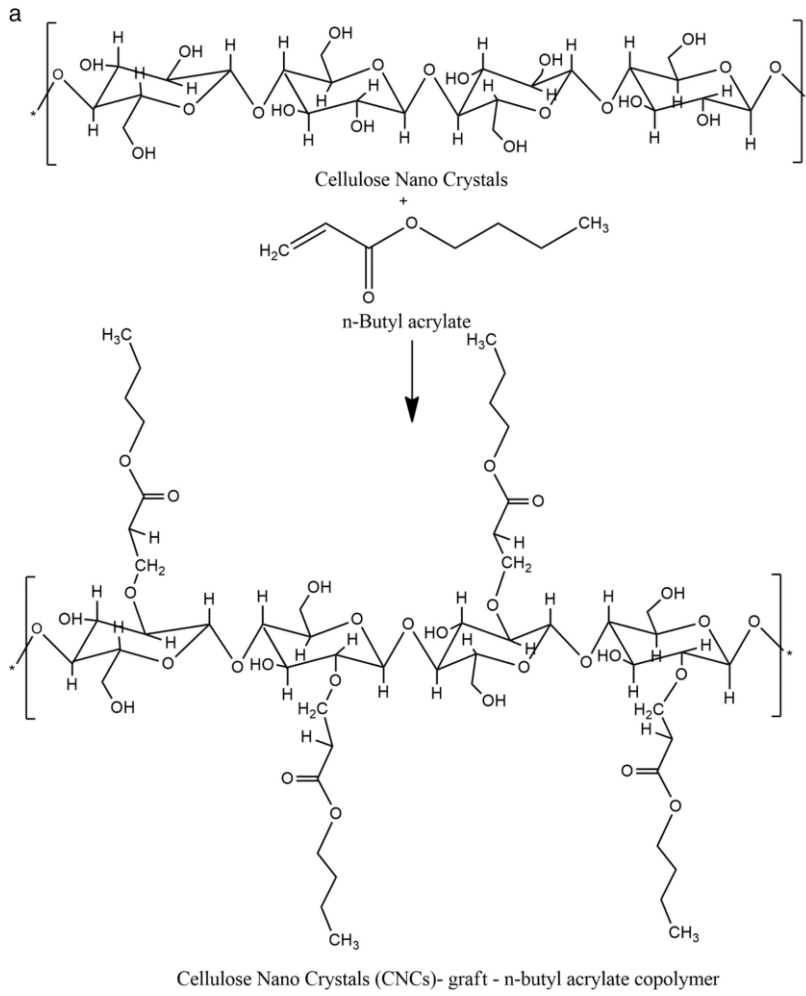
4-Vinil Pridin

Sodyum Stiren Sülfonat

#### Şekil G.4. Anyonik ve katyonik monomerler

Shukla ve arkadaşlarının yaygın kullandıkları katyonik monomerler dialil dimetil amonyum klorür, [3- (metakrililamino) propil] trimetilamonyum klorür, 4-vinilpiridindir (Şekil G.4). Yaygın kullanılan nötr monomer *N*-izopropilakrilamid ve akrilamiddir.

Rani ve grubunun yapmış olduğu çalışmada, steamexplosion yöntemini kullanarak Selüloz Nano Kristallerinin (CNC'ler) Muz liflerinden ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ekstrakte edilen CNC'ler, başlatıcı olarak ceric amonyum nitrat (CAN) içeren bütül akrilat (BA) monomeri ile polimerleştirilmiştir (Şekil G.5). Hazırlanan graft kopolimeri FTIR, XRD, SEM ve EDAX yöntemleriyle analiz edilmiştir. FTIR sonuçları, aşılansız kopolimerde etkin oluşum gösteren CH<sub>2</sub> tipi bağların aşılansız kopolimerde gözlemlendiğini göstermektedir. XRD sonuçları, hazırlanan CNC aşılansız bütül akrilat kopolimerinin kristalin davranışındaki değişiklikleri açıklamaktadır. Hazırlanan kopolimer kullanılarak Pb(II) iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. pH, temas süresi, ilk metal iyon derişimi ve adsorban miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Gözlenen sonuçlardan optimum pH: 5, temas süresi: 360 dakika, adsorban miktarı: 4 g / 100 mL ve başlangıç metal iyonu derimi: 125 mg / L olduğu sonucuna varılmıştır. Pb (II) iyonlarının adsorpsiyon izoterm modelleri, Freundlich modeliyle açıklanmış ve kinetik sonuçlar, sahte ikinci dereceden kinetiğin daha iyi bir uyum gösterdiğini ortaya koymuştur.



**Şekil G.5.** *n*-Bütülaakrilat ko-polimerleri

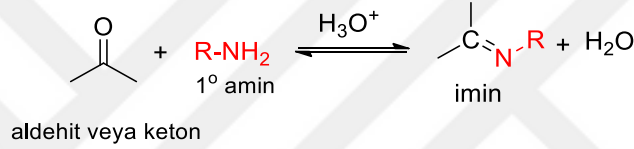
## 1. BÖLÜM

### LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

#### 1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

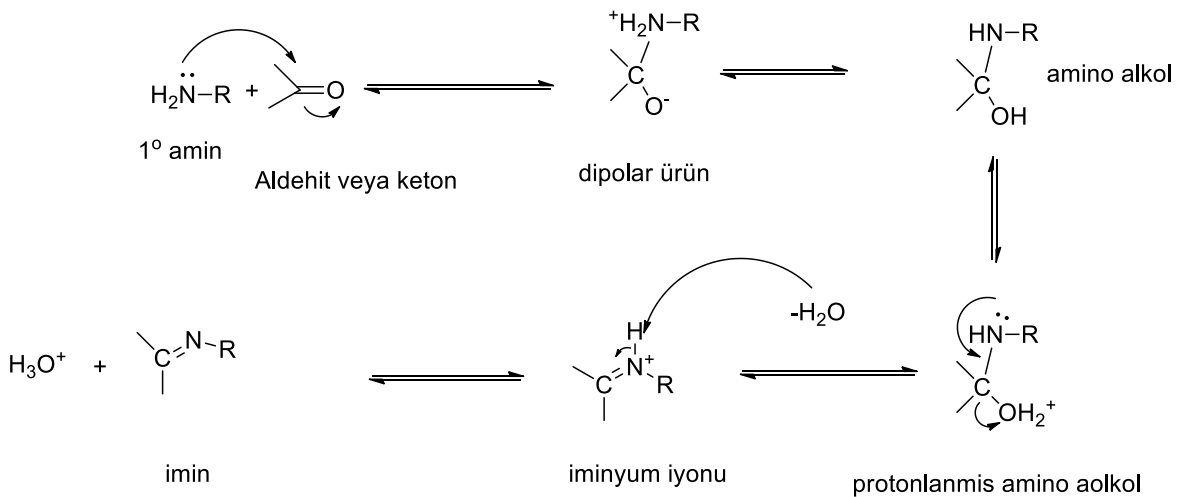
Schiff bazları ilk olarak, aldehitlerin ve aminlerin tepkimesi sonucu Hugo Schiff adlı bilim insanı tarafından sentezlenmiştir. Ligand olarak farklı Schiff bazlarının kullanıldığı metal kompleksleri son yıllarda yeni araştırma konusu olarak dikkat çekmektedir. İçerdikleri amin ve aldehit gruplarına göre farklı özellikler gösteren ve çok çeşitli sentezlenebilen Schiff bazları tıpta yaygın kullanılmaktadır. Kullanım amaçları mikrobik, mantar, kanser ve tüberküloz engelleyicidirler. (Chen A. et al., 2003; Panneerselvam P.,2005).

Schiff bazları farklı tepkime koşullarında ve farklı çözücülerde sentezlenebilmektedir. Buna karşılık genel olarak oda sıcaklığında ve geri soğutucu ile gerçekleştirilen Schiff bazı tepkimelerinde çözücü olarak etanol tercih edilmesi daha iyi sonuç vermektedir. Buna ilave olarak tepkime ortamına MgSO<sub>4</sub> ve benzeri su uzaklaştırıcı maddelerin katılması Schiff bazı oluşumunda kolaylık sağlamaktadır (Cozzi PG.,2004). Schiff bazı tepkimeleri asidik katalizörler ile daha kolay gerçekleşmektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Asit katalizörlüğündeki Schiff bazı tepkimesi

Şekil 1.1'de görülen tepkime mekanizmasına bakıldığında, amin grubunda bulunan ortaklanmamış elektronların karbonil karbonuna katılarak elde edilen aminoalkol, ortamda bulunan asit ile etkileşir. Böylece aminoalkolde bulunan zayıf olan OH grubunun hidrojenle protonlanması sonucu istenmeyen su daha kolay uzaklaşır. Suyun ayrılmasıyla devam eden tepkime iminyum iyonundaki protonun koparılması ile son bulmaktadır.



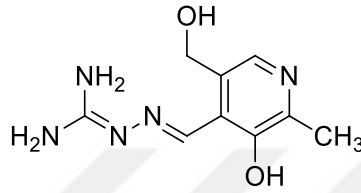
Şekil 1.2. Asit katalizörü kullanılarak imin sentez mekanizması

İmin sentezi kuvvetli asit ve kuvvetli baz ortamında genellikle yavaştır, pH=4 ila pH=5 aralığında daha hızlıdır. (Solomons Graham TW.,1996).

## 1.2. Schiff Bazları ve Özellikleri

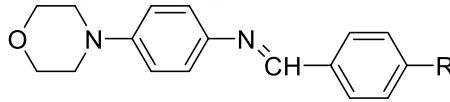
Schiff bazları imin grubuna bağlı girdilere göre değişen birçok farklı özelliğe sahiptirler.

Literatürde yapılan bir çalışma sonucunda, pridoksal(vitamin B6) ve aminoguanidinin tepkimesinden elde edilen Schiff bazının ( 5- Hidroksimetil- 4-( N - (diaminometilen)-hidrazonometil)- 2- metil - piridin - 3- ol), antidiabetik etkisinin aminoguanidinden daha fazla olduğunu; ilave olarak diyabetli fareler üzerinde yapılan araştırmalarda böbrek bozukluğunu önleyici antioksidant etkisi bulunduğu belirtilmiştir. (Chen A. et al., 2003).



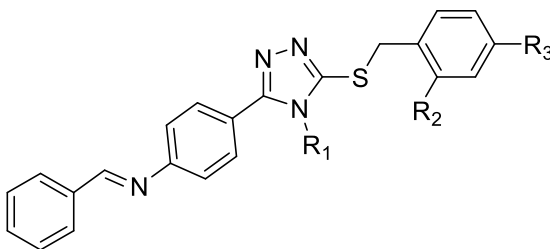
**Şekil 1.3.** 5-Hidroksimetil-4-(N-(diaminometilen)-hidrazonometil)-2-metil-piridin-3-ol

Panneerselvam P. ve arkadaşları 4-(4-aminofenil) morfolin türevi içeren bazı Schiff bazlarının özellikle Staphylococcus epidermidis, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus, Escherichia coli, Micrococcus luteus bakterilerine karşı çok iyi derecede antimikrobiyal ve Aspergillus niger, Candida albicans mantarlarına karşı ise orta derecede antifungal özelliklerinin bulunduğunu tespit etmişlerdir (Panneerselvam P. et al, 2005).



R= H, 2-kloro, 2-hidroks, 3-nitro, 4-metoksi, 4-hidroksi-3-metoksi, 3,4 dimetoksi, 3,4,5-trimetoksi, furan, stiren

Küçükgül İ. ve arkadaşları aşağıda görülen Benzilidin -( 4- (5- benzilsulfanil-4H- (1,2,4) triazol - 3 - il)- fenil) - amin türevlerinin antibakteriyel ve tüberküloz önleyici özellikleri olduğunu ve çalışmada inceledikleri yapıların çoğunun sinir sistemi üzerine zararlı etkilerinin bulunmadığını belirlemişlerdir. (Küçükgül İ. et al, 2004)



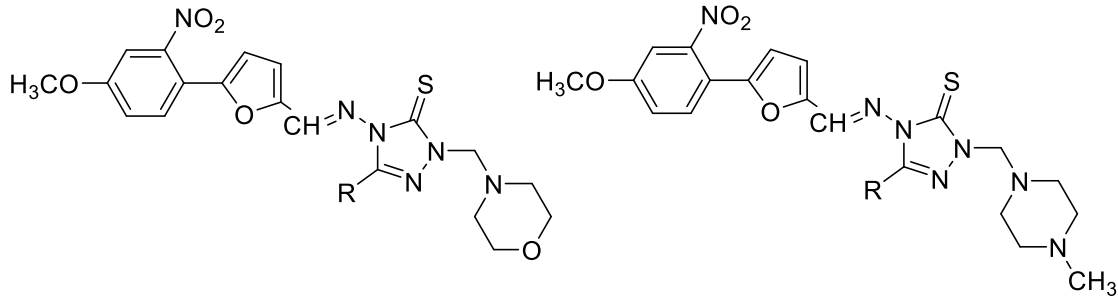
R<sub>1</sub>: CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>;

R<sub>2</sub>: Cl, H;

R<sub>3</sub>: Cl, H, NO<sub>2</sub>;

Ar: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, 5-nitrofuril

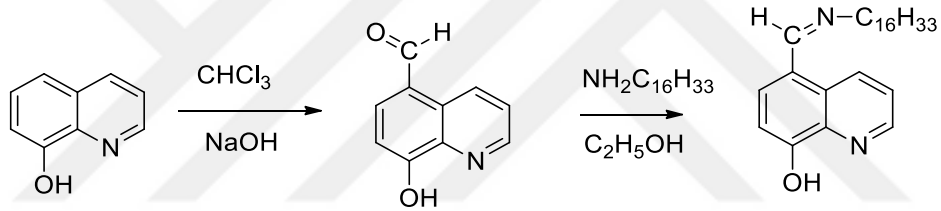
Holla BS. ve arkadaşları aşağıda görülen 1,2,4 triazol türevlerinden elde edilmiş bazı Schiff bazlarının kanser önleme etkilerinin olduğunu belirlemişlerdir (Holla BS. Et al, 2003).



R= H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>2</sub>, 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>2</sub>, 4-Cl,3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-OCH<sub>2</sub>

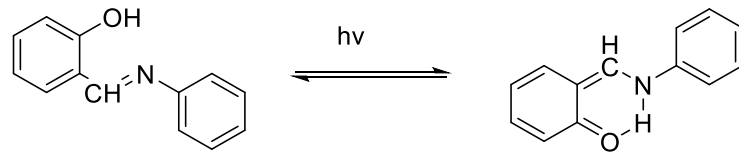
Literatürde bir grup araştırmacı tarafından 8-hidroksikinolin2-karboksaldehit ve uçlarında amin grubu bağlı polieter (Jeffamin ED) tepkimesi sonucu üretilen ve aşağıda gösterilen polimerik Schiff bazlarının antifungal ve antibakteriyel özelliğe sahip oldukları belirtilmiştir. (Mledenova R. et al. 2002).

Jiang C. ve arkadaşları 8-hidroksikinolinden başlayarak hem suya hem de yağa duyarlı (amfilik) özelliğe sahip N- hegzadesil-5-iminometil-8- hidroksikinolin bileşiğini sentezlemişlerdir. (Jiang C. et al., 2000).



**Şekil 1.4.** N- hegzadesil-5-iminometil-8hidroksikinolin bileşiğinin sentezi

Hadjoudis E. ve arkadaşları aşağıda görülen keto-enol tautomerizmi gösterebilen Schiff bazlarının ısı ve ışığa göre renk değiştirdiklerini belirlemişlerdir. Elektromanyetik radyasyon değişimi olan bu durum bileşik yapısını da değiştireceğinden dolayı önemini vurgulamışlardır (Hadjoudis E. et al, 2004).



**Şekil 1.5.** Fotokromik ve termokromik özellik gösteren 2-fenilliminometil-fenol Schiff bazı

### 1.3. Schiff Bazların Önemi

Schiff bazları, 1933 yılında Pfeiffer tarafından ligand olarak da kullanılmıştır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinirler. Bu tür ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşurken metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verebilmektedir. Schiff bazları ile daha kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmek amaçlı, azometin grubuna

olabildiğince yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel gruba ihtiyaç duyar. Bunun için tercih hidroksil grubudur.

Schiff bazı kompleksleri bazı ilaçların bileşiminde, elektronik endüstrisinde, boyar maddelerin üretiminde, plastik sanayinde, kozmetik, tarım alanında, ve polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çok farklı alanlarda önemi artan kimyasallardır. Son zamanlarda Schiff bazı komplekslerinin kanser önleme özelliği göstermesi nedeniyle tıp dünyasında önemi artmaktadır ve kanserle mücadelede kullanımı araştırılmaktadır.

Schiff bazı kimyasalları, kolay sentezlenebilirler. Bunun yansıması, kimyanın pek çok alanı, mühendislik, tıp gibi alanlarda geniş kulanıma sahip oldukları bu dış görünüşe olan ilgiyi artırmıştır

Koordinasyon Kimyasında Schiff bazı ligandları ile metal kompleksleri önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle katalitik işlemler ve sıvı kristaller gibi organik kimya uygulamalarından dolayı bu ligandlar ile geçiş metal komplekslerinin sentezlenmeleri ve karakterizasyonu ile ilgili çok fazla çalışma yapılmaktadır. Schiff bazlarının bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayiinde, bilgisayar ve televizyon ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde kullanılmaktadır. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplar nedeniyle elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya sanayiinde ve özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır. Cu(II) ve Gd(II) komplekslerinin pozitron emisyon tomografisinde ve görüntüleme kullanıldığı ispatlanmıştır.

Ayrıca Schiff bazlarının korozyona karşı inhibitör olarak kullanımı vardır. 4-hidroksi salisilaldehit ve L-alaninden oluşan Schiff bazının Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin Ehrlic Ascites Carcinoma virüsüne karşı kanser etkinliğinin yüksek oranda olduğu fareler üzerinde yapılan çalışmalarla gözlenmiştir. Schiff bazlarının La(III) ve Eu(III) kompleksleri tümör önleyici etkisi nedeniyle kanser çalışmalarında kullanılmaktadır. Özellikle Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemli olduğunu ve antitümör, antiviral antibakteriyel ve antifungal aktivite gösterirler.

Schiff bazının yeni sentezlenen suda çözülebilen  $Na_2[M(L)(H_2O)_n]$  ligandını ve Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) kompleksler mevcuttur. Bu bileşiklerin yapılarını; IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, UV-Vis ve Elementel Analiz ile aydınlatmışlardır. İnsan kanında bulunan albümin (HSA) ile komplekslerin bağlanma mekanizmalarını floresans spektroskopisi tekniği ile incelemişlerdir.

Antibakteriyel testler Polimerlerin mükemmel antimikrobiyal özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

#### **1.4.Pridin Türevli Schiff Bazlar**



Heterosiklikler önemli organik yapılardır ve birçok sentetik ilaç molekülünde yaygın olarak bulunurlar. Farmasötik ürünlerin %70'inden fazlası, terapötik araştırma ve buluşlarda önemini gösteren heterosiklik alt yapılar içerir. Büyük miktarlarda piridin, sübstitüe edilmiş piridinler, piperidin, agrokimyasallar (herbisitler, fungusitler, vb.), farmasötikler ve diğer ürünlerin sentezinde bir ara madde olarak kullanılır. Piridin içeren farmakoforlar, ilaç endüstrisinin önemli bir bölümünü oluşturur (M. Ayaz).

Piridin çok önemli bir aromatik heterosiklik organik çözücü ve reaktiftir. Piridin molekülünün ana kaynağı kömür katranıdır, ancak piridin miktarı çok düşüktür. 1876'da Ramsey, asetilen ve hidrojen siyanürün tepkimesinden piridin orijinal laboratuvar sentezini yapmıştır. Su ve organik çözücüler piridinle hızla çözünür. Bu özellik, ilaçların, nikotin, niasin sentezinde kullanılır. Piridin vitaminler, gıda aromaları, boyalar, böcek öldürücüler, kauçuk ürünler, yapıştırıcılar ve su geçirmez kumaşlarda kullanılır. Piridin ayrıca kimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli zirai kimyasallar ve farmasötikler için bir öncü olarak kullanılır. Piridin ve türevleri, özellikle tıpta geniş bir uygulama alanına sahiptir. Azot ve türevlerini içeren altı üyeli aromatik piridinler bol miktarda bulunur ve heterosiklik kimyada önemli bir rol oynarlar. Piridin, zirai kimyasallar için bir farmakofor olarak kullanılır. Antiviral, anti-HIV, antikanser, antitümör, antibakteriyel, antimalarial, antiinflamatuvar, antidiyabetik ve antioksidan özellikler piridin türevlerinin çeşitli tıbbi özellikleri arasındadır.

Schiff bazı ligandları, antibakteriyel, antifungal, antimalaryal, anti-proliferatif, anti-enflamatuar, antiviral ve antipiretik aktiviteler gibi çok çeşitli biyolojik özelliklere sahip organik bileşikler grubunu temsil ederler. Schiff bazı ligandları, imin grubuna ( $-R=CN-$ ) sahiptir ve birincil amin ile aktif karbonil ( $RCOR'$ ) bileşikleri arasındaki yoğunlaşmayla sentezlenir. Çoğu Schiff bazındaki verici atomlar NO veya  $N_2O_2$ 'dir ancak bazılarında O, S, N veya Se atomları ile yer değiştirebilir. Schiff bazı bileşiklerinde, fonksiyonel grubun olan  $-C=N-$  grubu, antioksidan aktiviteler de dahil olmak üzere biyolojik özelliklerin gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Oksidatif hasarla ilişkili patolojik bozuklukların tedavisi için yeni ilaçların tasarlanmasında çıkış noktası için önerilen antioksidanlardır. Bu açıdan önemli bir neden, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), süperoksit anyonu  $\hat{A}$  ve hidroksil radikali ( $HO\bullet$ ) gibi reaktif oksijen türleridir (ROS).

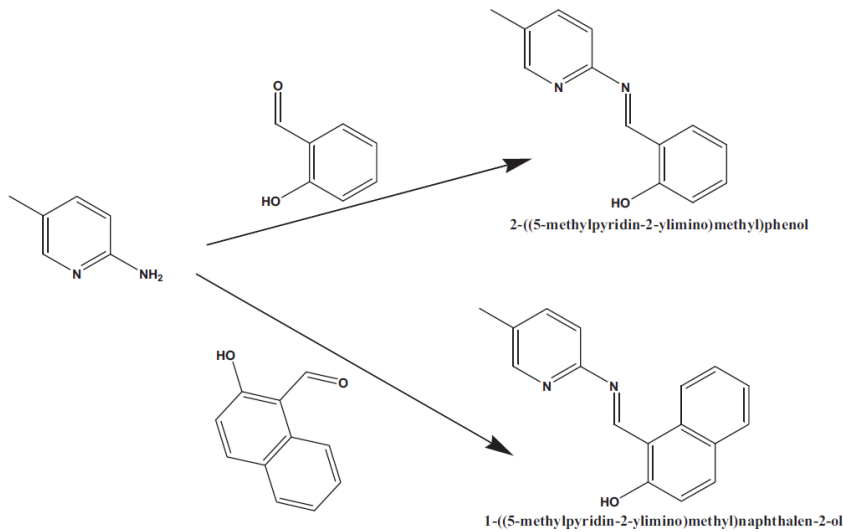
2- amino piridin, 2-Amino-5-Metil Piridin ve 2-Amino-5- Kloro Piridin çıkış maddeleri ile Schiff bazları ve azo boyar maddeleri sentezi çalışmaları tam olarak yapılmamıştır. Ancak benzer farklı piridin türevlerinde sentez çalışmaları yapılmıştır. Schiff bazı ve azo boyar maddelerin sentezlenmesi aşamasından sonra polimerlerin sentezlenmesi önemlidir. Özellikle araştırmacılar, uzun yıllar hidrojenleri birçok farklı şekilde tanımlamışlardır. Bunlardan en yaygın olanı, hidrojenin bir veya daha fazla monomerin basit tepkimeyle üretilen suyla şişmiş ve çapraz bağlı bir polimerik ağ olmasıdır. Diğer bir tanım ise, şişme ve önemli bir su kesri yapısında tutma yeteneği sergileyen, ancak suda çözünmeyen

polimerik bir malzeme olmasıdır. Hidrojeller, geniş uygulama alanında son 50 yıldır ilgi görmektedir. Büyük miktarda su içermeleri nedeniyle doğal dokuya uyum sağlarlar.

Hidrojellerin suyu emme yeteneği, polimerik omurgaya bağlı hidrofilik fonksiyonel gruplardan kaynaklanırken, çözünmeye karşı dirençleri ağ zincirleri arasındaki çapraz bağlardan kaynaklanmaktadır. Hem doğal olarak oluşan hem de sentetik olan birçok malzeme hidrojel tanımına uyar.

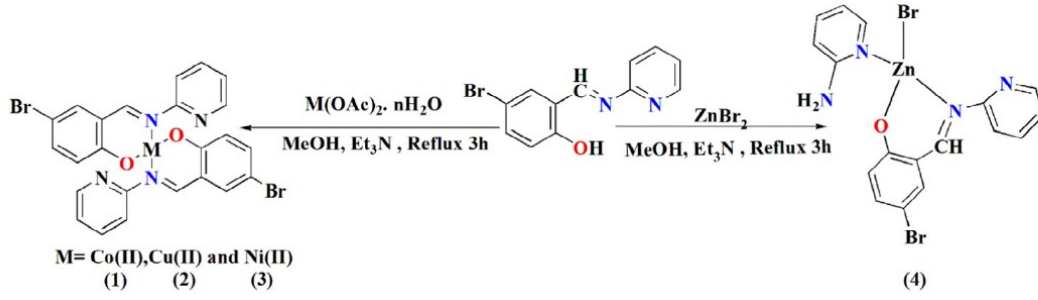
Son yirmi yılda, doğal Hidrojeller yavaş yavaş yerini uzun hizmet ömrüne, yüksek su emme kapasitesine ve yüksek jel kuvvetine sahip sentetik hidrojellere bırakmıştır. Sentetik polimerler genellikle kişiye özel parçalanabilirlik ve işlevsellik sağlayacak şekilde değiştirilebilen iyi tanımlanmış yapılara sahiptir. Hidrojeller tamamen sentetik bileşenlerden sentezlenebilir. Ayrıca, keskin ve güçlü sıcaklık dalgalanmaları koşullarında kararlıdır.

Gupta ve ark, Ni(II), Zn(II), Fe(III) and UO<sub>2</sub>(II) gibi zararlı metal iyonlarını belirlemede kullanılan kimyasal bir optik sensör üretiminde amino pridin türevli Schiff bazlarını kullanmışlardır. Bu bileşikler önemli ölçüde, oda sıcaklığında absorpsiyon, emisyon ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı optik prob üretiminde önerilebilmektedir (Gupta,2011)



**Şekil 1.6.** Gupta ve ark. Elde etmiş oldukları pridin türevli Schiff bazları

Jafari ve arkadaşları 2-aminopiridin türevli Schiff bazları ile kobalt(II) (1), bakır(II) (2), nikel(II) (3), ve çinko (II) metal kompleksleri üretmiştir. Komplekslerin kristal yapılarının belirlenmesi amacıyla X-Ray kristalografi kullanılmıştır. Oluşan kristal yapıları tüm metal kompleksleri için mononükleer'dir. Bu dört metal komplekslerinin antioksidan aktiviteleri FRAP yöntemi ile belirlenmiş ve en iyi antioksidan etki çinko metal komplekli bileşikte gözlemlenmiştir (Jafari, 2017).

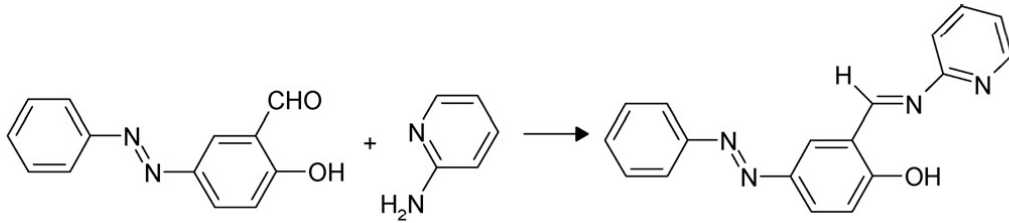


**Şekil 1.7.** Jafari ve ark. elde etmiş oldukları Schiff bazları ve metal kompleksleri

Mahmoud ve arkadaşları, 2-aminopiridin ve hidrokis aromatic aldehit türevli bazı heterosiklik Schiff bazlarının metal komplekslerini sentezleyerek yapı aydınlatmasında UV, IR ve elemental analiz tekniklerinden yararlanmışlardır (Mahmoud,1979).

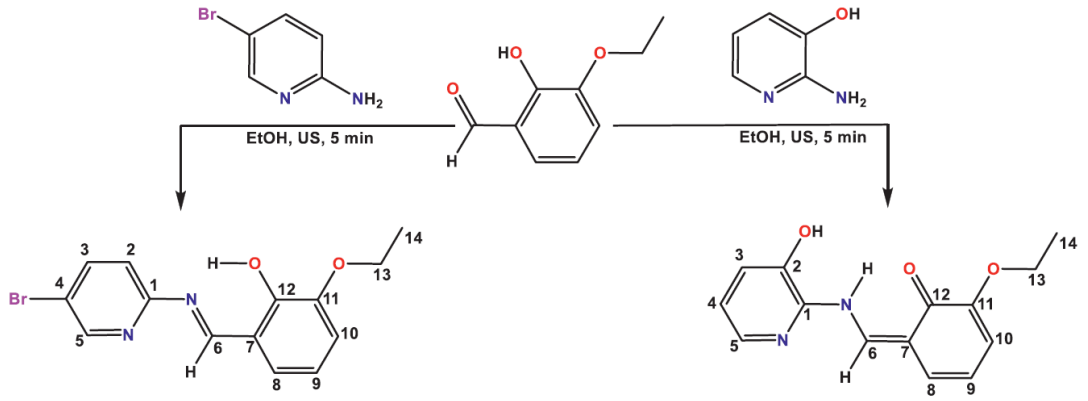
Cimerman ve arkadaşları, salisilaldehit ve aminopridin türevli analitik olarak duyarlı Schiff bazları sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bazların bakır metalinin seçiciliği konusunda performans sergilediği görülmüştür (Cimerman, 1997).

Sheikhshoaie ve ark., oda sıcaklığında metanolde 5-(fenilazo) salisilaldehit ve 2-amino piridin kondensasyonu sonucu yeni bir Schiff bazı ligandı hazırlamışlardır. Hazırladıkları ligandın karakterizasyonu için  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR ve DFT tekniklerini kullanmışlardır (Sheikhshoaie, 2010).



**Şekil 1.8.** Sheikhshoaie ve ark. elde etmiş oldukları Azo- Schiff bazları

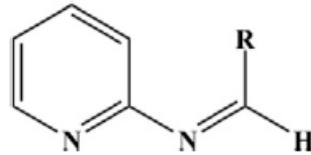
Kargar ve arkadaşları 3-etoksisalısilaldehit ile ultrasonic ışınlama altında 2-aminopiridin türevleri ile verimli ve yeni Schiff bazları sentezlemişlerdir. Karakterizasyon amacıyla SC-XRD, NMR, DFT, HAS teknikleri kullanmışlardır. Sonuçlar keto formda hem nükleofilik ve hemde elektrofilik merkezlerin ikisinde de bulunduğunu, fenol formda ise sadece nükleofilik merkezlerin bulunduğunu göstermiştir (Kargar,2021).



**Şekil 1.9.** Kargar ve ark elde etmiş oldukları Schiff bazları

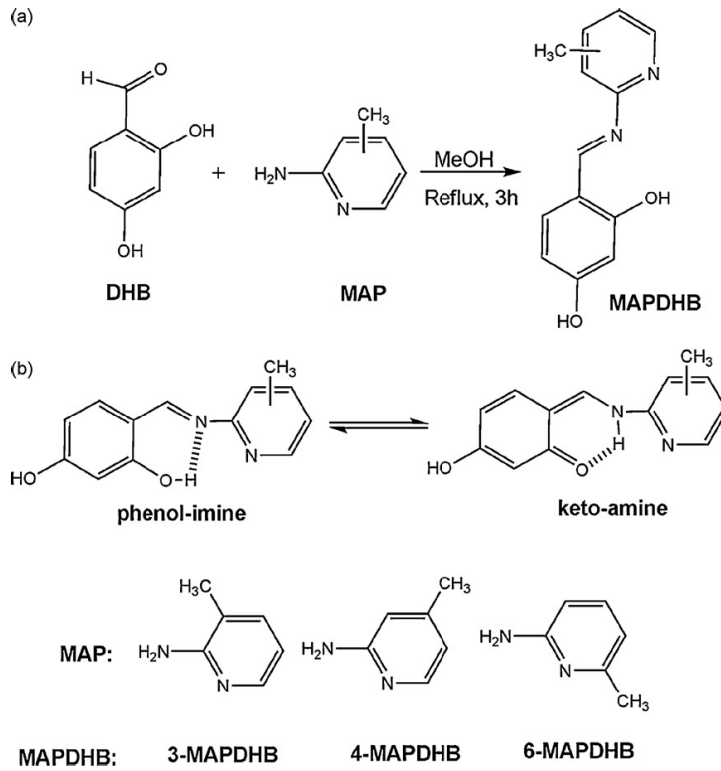
Carreño ve arkadaşları 3 yeni piridin türevli Schiff bazının biyokativitesi üzerine yapmış oldukları çalışmada piridin halkasındaki azot atomunun Schiff bazları üzerinde antifungal ve antibakteriyel aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu durum bu yeni Schiff bazlarının yeni ilaçlarının tasarlanmasında kullanılabileceğini önermişlerdir (Carreño, 2018).

Chacko ve ark., hepatosellüler kansere karşı 2-aminopiridin ve 2-aminobezothiazol ile yeni bir Schiff bazı tasarımı, sentezlenmesi ve değerlendirilmesi konusunda yaptıkları çalışmada, bu bileşiklerin hepatik hücrelerin oksidatif hasarına karşı potansiyele sahip olduklarını belirtmişlerdir (Chacko, 2017)



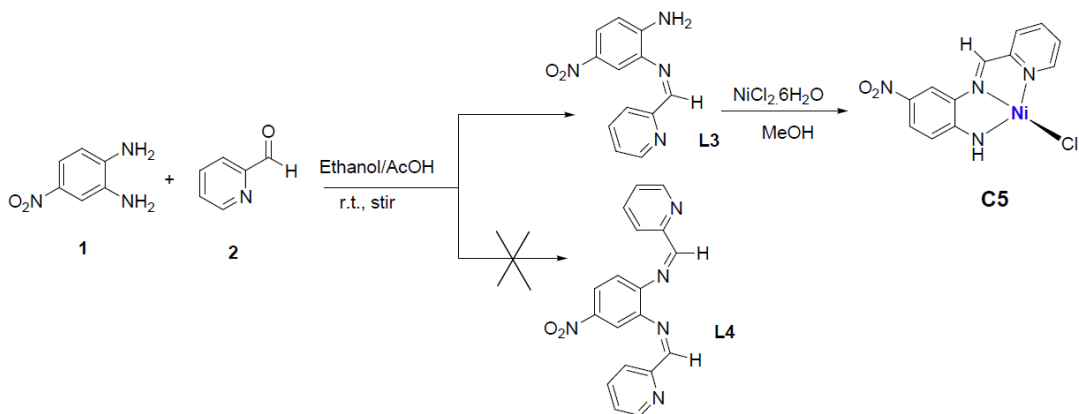
**Şekil 1.10.** Chacko ve ark. Elde etmiş oldukları Schiff bazları

Kaya ve arkadaşları aminopiridin türevli based Schiff bazlarının metil substitute pozisyonlarının, optik, elektriksel, elektrokimyasal ve floresans özelliklerini incelemişlerdir. Aminopiridin bazlı polifenollerin optik araçlarda iyi bir aday olabileceğini ve termal kararlılıklarının iyi olması sebebiyle havacılık sektöründe kullanılabileceğini önermişlerdir (Kaya, 2010).



**Şekil 1.11.** Kaya ve grubu tarafından elde edilen Pridin türevli Schiff bazları

Habibi ve arkadaşları, 2-ppridin karboksaldehit ve onun Nikel kompleksinden türetilmiş Schiff bazlarının sentezlenmesi ve deneysel ve teorik olarak karakterizasyonu konusunda yapmış oldukları çalışmada, NMR ve DFT tekniklerini kullanmışlardır. Kullanılan tekniklerde sentezlenen bileşiklerin optimize edilmiş uygun geometride olduğunu belirtmişlerdir (Habibi, 2017).



**Şekil 1.12.** Habibi ve ark elde etmiş oldukları Schiff bazları ve Ni kompleksi

## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

Schiff bazları ve Azo Boyarmaddelerin sentezi için 2- amino piridin(Aldrich), 2-Amino-5-Metil Piridin (Aldrich) ve 2-Amino-5- Kloro Piridin (Aldrich) çıkış maddeleri kullanılmıştır. Azo boyarmaddelerinin eldesinde kenetlenme bileşeni olarak Fenol (Aldrich, %99.0) kullanılmıştır.

Schiff bazlarının eldesinde; mutlak etilalkol (Sigma Aldrich, %99.7), glasiyel asetik asit (Merck, % 100), susuz kalsiyum klorür (%≥99.9), *p*-hidroksibenzaldehit (Sigma Aldrich , %98), THF (Sigma-Aldrich, %99.0). Saflaştırma işleminde Etilasetat ( Aldrich, %99.8), hekzan (%≥98), aseton (Teknik, %≥99.0), etilalkol (Sigma Aldrich, %99.7), kloroform (Aldrich, %99.8), diklorometan (Aldrich, %99.9), metilalkol (Sigma Aldrich, %99.7), THF (Aldrich, %99.0) ve saf su kullanılmıştır. NMR spektrumlarının alınmasında d-CDCl<sub>3</sub> (Aldrich, %99.9) kullanılmıştır.

#### 2.2. Kullanılan Cihazlar

Başlangıç maddeleri ve sentezlenen Schiff bazları ile Azo Boyarmaddelerin erime noktasını belirlemek amacıyla Digital erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. ROTARY markalı buharlaştırıcı (evaporatör) sentezlenen Schiff bazlarından çözücünün buharlaştırılması ve Klon kromatografisi için kullanılmıştır. Başlangıç maddelerinin çözücü içerisinde çözünebilmesi için ultrasonic banyo kullanılmıştır.

UV-vis spektrumları etilalkol (polar protik) , klorofom (apolar aprotik) ve DMF (N,N-dimetilformamit) (polar aprotik) çözücüleri içerisinde 200-500 nm aralığında Thermo Scientific Genesys 10s UV-Vis (UK) cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

FT-IR (Kızılötesi) spektrumları, ATR kullanılarak 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında Thermo Scientific Class 1 Lazer cihazı FTIR (ABD) ile alınmıştır. Hacettepe Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında <sup>1</sup>H-NMR 400 MHz / <sup>13</sup>C-NMR 100 MHz spektrumları, döteryumlanmış kloroform (d-CDCl<sub>3</sub>) çözücüsünde Bruker (Almanya) AC 400 (400 MHz) spektrofotometre ile kaydedilmiştir.

Polimerlerin molekül ağırlığı tayini Hitit Üniversitesi HÜBTÜAM Laboratuvarında THF (Tetrahidrofuran) içinde çözülerek konsantrasyonu 0,5 mg/mL olacak şekilde Malvern-VİSCOTEK GPC Max marka GPC-SEC cihazı ile analiz yapılmıştır.

#### 2.3. Saflaştırma Yöntemi

Saflık kontrolü için İTK (İnce Tabaka Kromatografisi) yöntemi ile İnce tabakalar (Merck, Silica Gel 60, F254) kullanılmıştır. Çözücü olarak Etilasetat: hekzan (1:4) ; Metilalkol :Diklorometan (%2) çözücü karışımı kullanılmıştır.

Saflaştırma işlemi kolon kromatografisi ile Etilasetat: Hekzan karışımı içerisinde gerçekleştirilmiştir. EK3.

#### 2.4. Sentez

Yapılan laboratuvar çalışmalarında öncelikle 3 adet saf maddeden hareket edilmiştir.

Bu maddeler;

1. 2- Amino piridin(Aldrich), MA: 94.11 g/mol
2. 2-Amino-5-Metil Piridin(Aldrich), MA: 108.14 g/mol
3. 2-Amino-5-Kloro Piridin(Aldrich), MA: 128.56 g/mol dir.

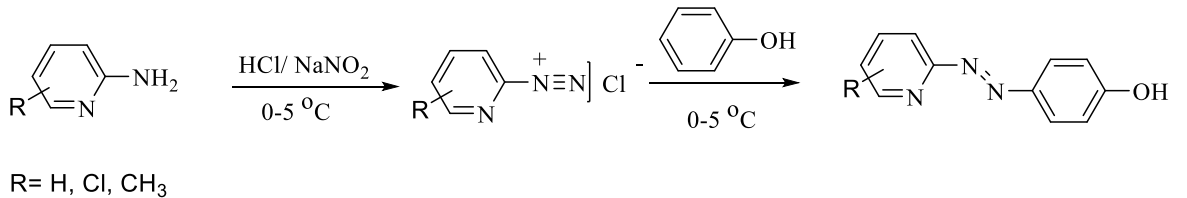
Bu bileşenlerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri Tablo 2.1. de görülmektedir.

**Tablo 2.1:** Saf girdilerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri

Bileşen /Çözücü	ETİL ALKOL	THF	CHCl <sub>3</sub>	HEKZAN
2-Amino Pridin (ısı)	+	+	Az çözündü	-
2-Amino Pridin	-	+	-	-
2-Amino-5- Klor Pridin	-	-	-	-
2-Amino-5- Metil Pridin	+	+	+	+

#### 2.4.1 Azo boyarmaddelerinin eldesi:

Aminopridin türevleri NaNO<sub>2</sub> ve HCl ile diazolandırılarak fenol ile pH=9 da 0-5 °C aralığında buz banyosu içerisinde kenetleme işlemi sonucunda Azo boyarmaddeleri elde edilmiştir. Saflık kontrolleri İTK kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir. Sentez tepkimeleri aşağıdaki gibidir.

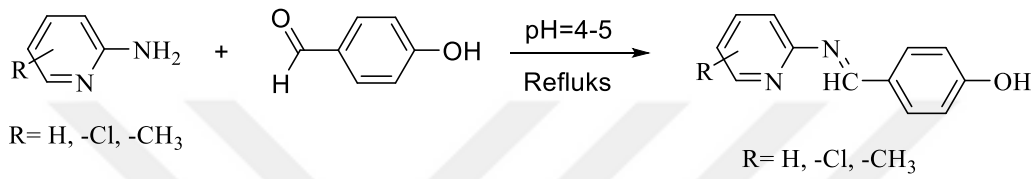


**Şekil 2.1** Azo Boyarmaddelerinin eldesi

## 2.4.2 Schiff bazlarının eldesi

Aminopridin türevleri, 1:1 oranında *p*-hidroksi benzaldehit ile 35 mL mutlak Etilalkol içerisinde çözülerek pH=4-5 civarında (asetik asit ile ayarlanarak) bir gece geri soğutucu altında kaynatma işlemi sonucunda Schiff bazları elde edilmiştir (Şekil 2.1). Geri soğutucu altında kaynatma işlemi İTK ile kontrol edilerek sonlandırılmıştır. Elde edilen çözelti work-up uygulanarak organik faza alınmıştır. Organik faz susuz Sodyum Sülfat ile kurutulmuş ve evaporatör yardımıyla madde kolon kromatografisi için hazırlanmıştır. Elde edilen maddeler Kolon kromatografisi yöntemiyle Etilasetat:hekzan (1:4) karışımında saflaştırılmıştır.

Schiff bazı türevlerinin genel sentez tepkimesi aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.2 Schiff bazlarının genel sentez yöntemi

Yapılan schiff bazı sentez bileşen verim tablosu aşağıdadır Tablo 2.2.

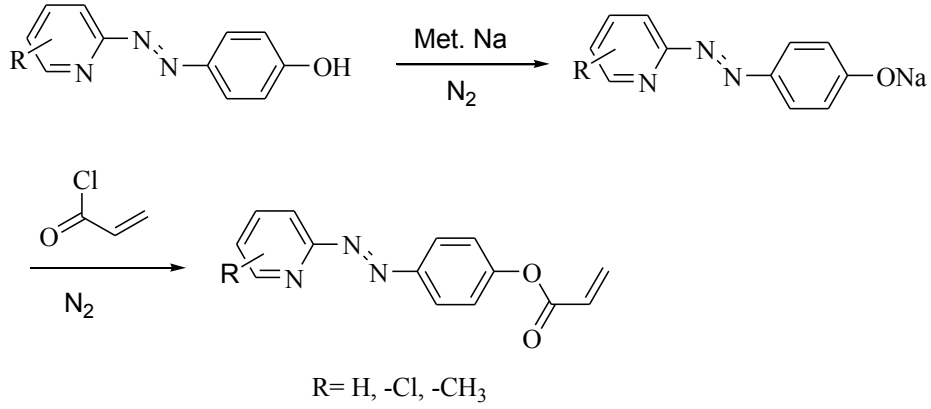
Tablo 2.2. Elde edilen Schiff bazlarının Yapısı ve %Verimi

No	Bileşik Adı	Yapısı	MA; %Verim	Renk
1	<i>E</i> -4-((Pridin-2-il)imino)metil)fenol		198.23 g/mol; 85.07	Açık sarı
2	<i>E</i> -4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol		212.25 g/mol; 84.42	Sarı
3	<i>E</i> -4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenol		232.66 g/mol; 87.94	Koyu Sarı

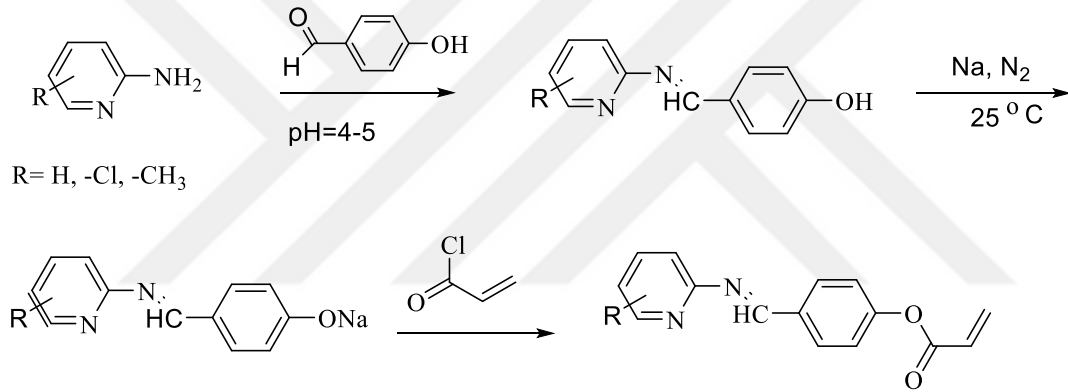
## 2.4.3 Akroloil klorür ile esterleşme tepkimeleri

Sentez bileşikleri (Azo boyarmaddeleri (Şekil 2.3) ve Schiff Bazları (Şekil 2.4)) 30-40 mL susuz THF içerisinde çözülerek N<sub>2</sub> atmosferinde önce metalik Sodyum (1:1 oranında) ile bir gece karıştırılarak bileşiklerin sodyum tuzları elde edildi. Daha sonra oda sıcaklığında Azot atmosferinde 1:1 oranında akroloil klorür ile etkileştirilerek 1 gece karıştırıldı. Elde edilen ester türevi work-up ile organik faza alınarak, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.





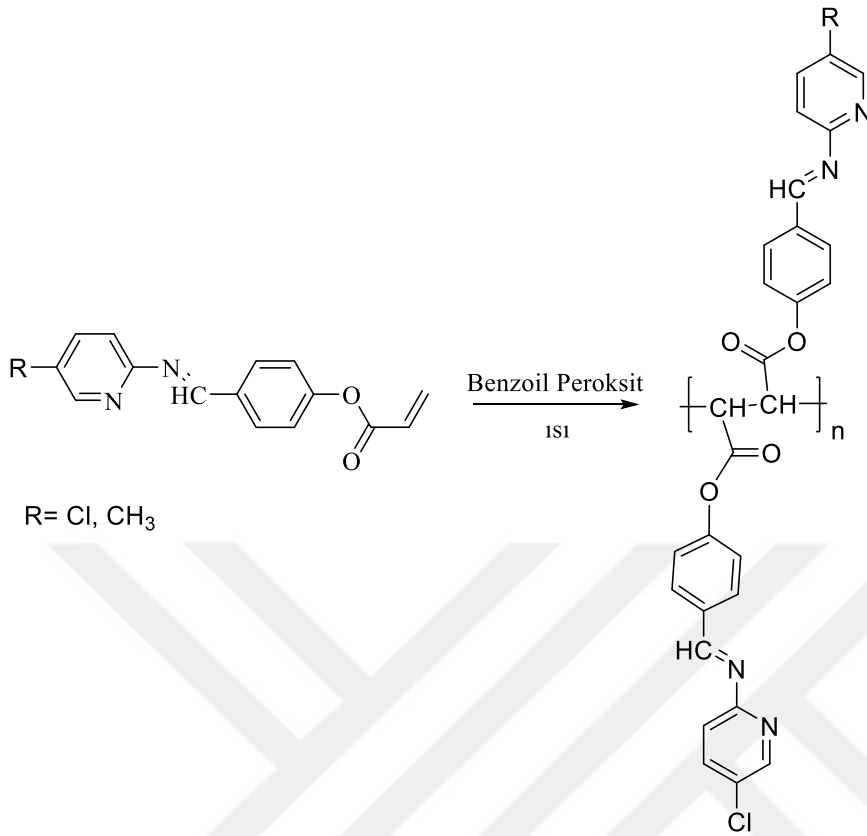
**Şekil 2.3** Azo boyarmaddelerinin akriloil türevlerinin eldesi



**Şekil 2.4** Schiff Bazlarının akriloil türevlerinin eldesi

#### 2.4.4. Polimerleşme tepkimeleri

Poli [(*E*)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat] ve Poli [(*E*)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat] polimerlerinin eldesi susuz THF içerisinde Benzoil peroksit varlığında (*E*)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol ve (*E*)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenol kullanılarak geri soğutucu altında 48 saat içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5).

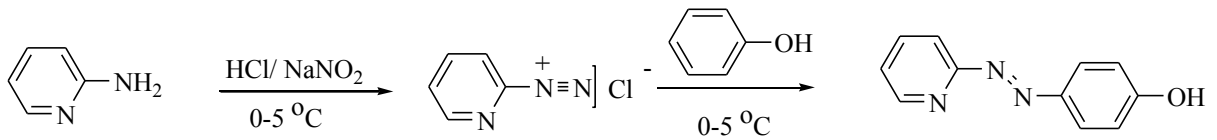


Şekil 2.5 Polimerleşme tepkimeleri

## 2.4.5. Sentez tepkimeleri

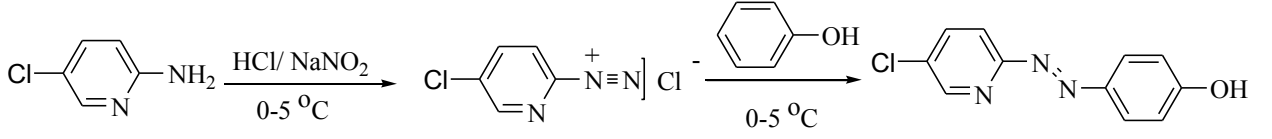
### (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenol Sentezi (1)

2-Aminopridin (0.1667 g; 5,31 mmol), 0.530 mL saf su ve derişik HCl asit (0.833 mL; 27.9 mmol) çözeltisinde çözülerek, 0-5 °C' a kadar soğutuldu. NaNO<sub>2</sub> (0,133 g; 1.92 mmol) 0.667 mL saf suda çözülerek, 0-5 °C' a kadar soğutulduktan sonra, pridin çözeltisi üzerine karıştırılarak 0-5 °C' de yavaş yavaş ilave edildi. Diazolama işlemi yarım saat daha karıştırılarak tamamlandı. (0.1667 g; 1.77 mmol) fenol %10 luk NaOH içerisinde çözülerek, 0-5 °C' a soğutuldu. Diazonyumtuzu çözeltisi üzerine yavaş yavaş (0-5 °C) ilave edildi ve 1 g sodyum asetat ile çözelti tamponlanarak 3 saat soğuk ortamda karıştırıldı. 3 saat karıştıktan sonra 1M' lık HCl çözeltisi ile pH=6'ya getirildi. Bir gece buzdolabında bekletilen ürün saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen yağmsı ürün etilalkol-su ile saflaştırıldı.

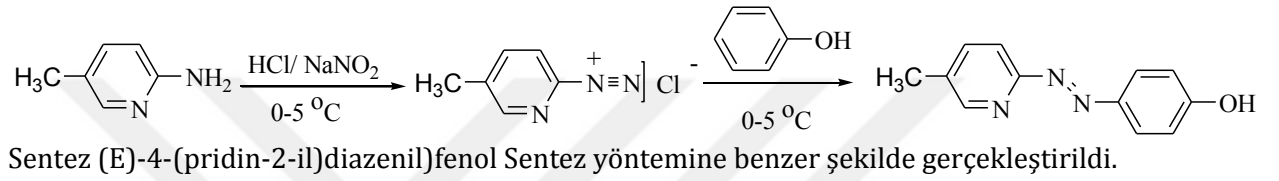


### (E)-4-((5-chloropridin-2-il)diazenil)fenol Sentezi (2)

Sentez (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenol Sentez yöntemine benzer şekilde gerçekleştirildi.



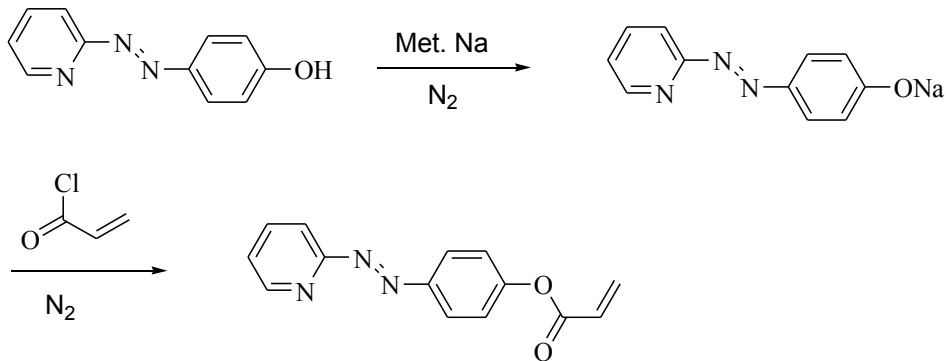
### (E)-4-((5-metilpridin-2-il)diazenil)fenol Sentezi (3)



Sentez (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenol Sentez yöntemine benzer şekilde gerçekleştirildi.

### (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenil akrilatsentezi (4)

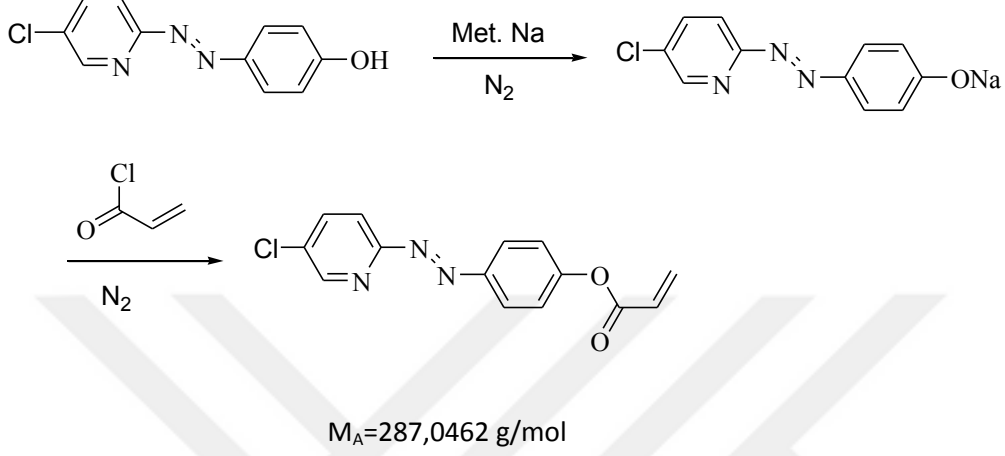
(E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenol (0.2 g; 1,00 mmol) susuz THF (30 mL) içinde çözümlenerek, oda sıcaklığında inert atmosferde üzerine metalik sodyum (69 mg; 1.00 mmol) ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldıktan sonra üzerine akriloyl klorür (0.081 mL; 1.00 mmol) ilave edildi ve 4 saat daha karıştırıldı. Kahverenkli yağmsı ürün evapore edilerek THF / su ile saflaştırıldı.



$$M_A=253,0851 \text{ g/mol}$$

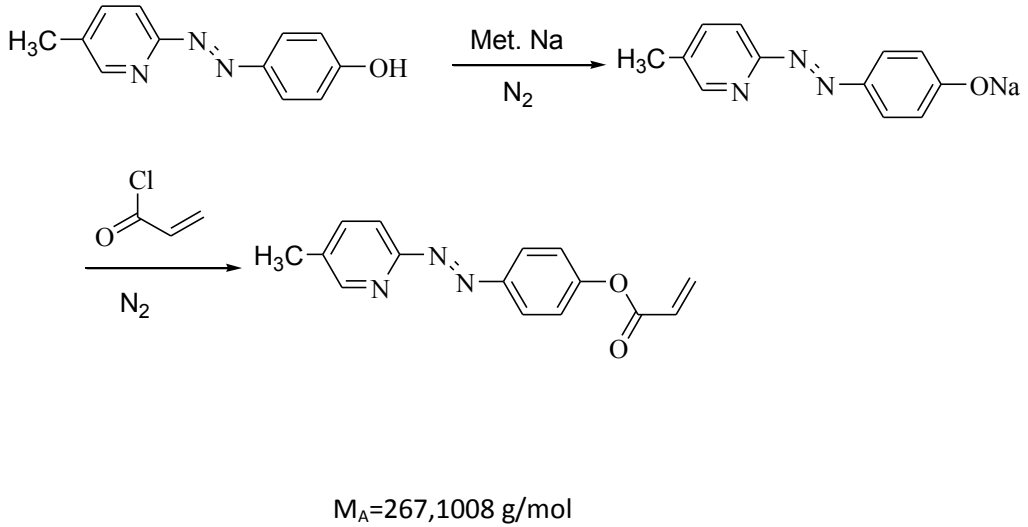
### (E)-4-((5-kloropridin-2-il)diazenil)fenil akrilat Sentezi (5)

Deney (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenil akrilat (4) türevinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirildi.



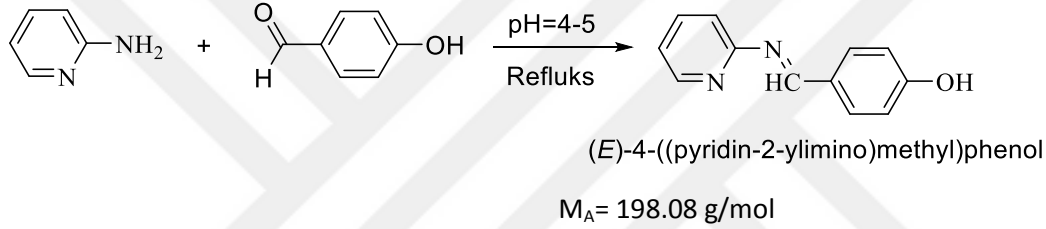
### (E)-4-((5-metilpridin-2-il)diazenil)fenil akrilat (6)

Deney (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenil akrilat (4) türevinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirildi.



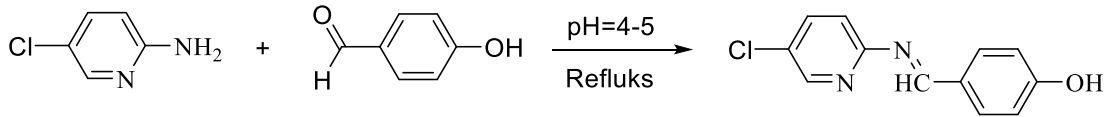
#### **E-4-((Pridin-2-il)imino)metil)fenol Sentezi (7)**

2-Aminopridin (0.5 g, 5.31 mmol) 35 mL mutlak Etilalkol içerisinde çözülerek üzerine *p*-hidroksi benzaldehit (0.64 g, 5.31 mmol) bileşiğiyle 1:1 oranında pH=4-5 civarında (asetik asit ile ayarlanarak) bir gece geri soğutucu altında kaynatma işlemi sonucunda Schiff bazları elde edilmiştir. Geri soğutucu altında kaynatma işlemi İTK ile kontrol edilerek sonlandırılmıştır. Elde edilen çözelti work-up uygulanarak organik faza alınmıştır. Organik faz susuz Sodyum Sülfat ile kurularak evaporatör yardımıyla madde kolon kromatoğrafisi için hazırlanmıştır. Elde edilen madde Kolon kromatoğrafisi yöntemiyle Etilasetat:hekzan (1:4) karışımında saflaştırılmıştır.



#### **(E)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol sentezi (8)**

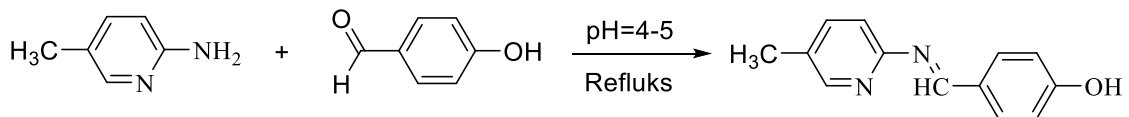
Deney E-4-((Pridin-2-il)imino)metil)fenol sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.



$$M_A = 232.04 \text{ g/mol}$$

#### **(E)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)methyl)fenol Sentezi (9)**

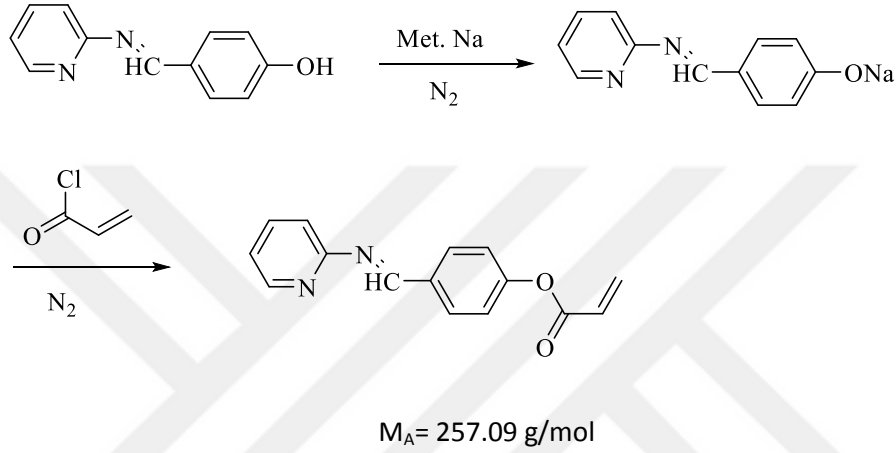
Deney E-4-((Pridin-2-il)imino)metil)fenol sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.



$$M_A = 212.09 \text{ g/mol}$$

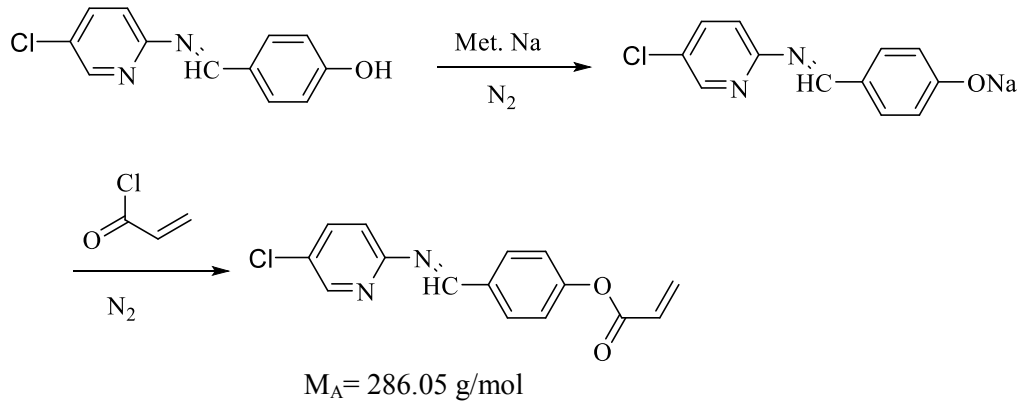
### (E)-4-((pridin-2-il)imino)metil)fenil akrilat Sentezi (10)

*E*-4-((Pridin-2-il)imino)metil)fenol sentezi (*E*-4-(pridin-2-il)diazenil)fenil akrilat (4) bileşiğinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Schiff bazı ve Metalik sodyum 1:1 oranında susuz THF ve N<sub>2</sub> atmosferinde oda sıcaklığında etkileştirilerek Schiff bazının sodyum tuzu elde edilmiştir. Daha sonra 1:1 oranında akriloyl klorür eklenerek esterleşme tepkimesi tamamlanmıştır.



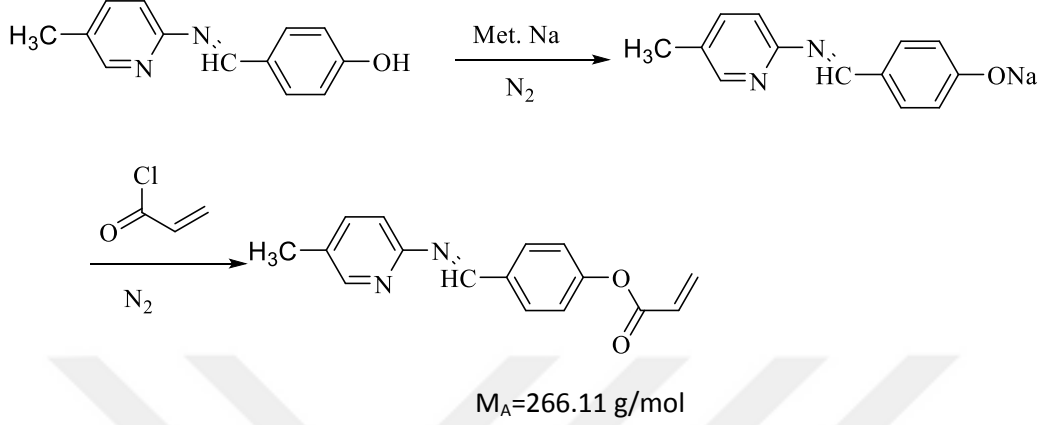
### (E)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat Sentezi (11)

Deney (*E*-4-((pridin-2-il)imino)metil)fenil akrilat bileşiğinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.



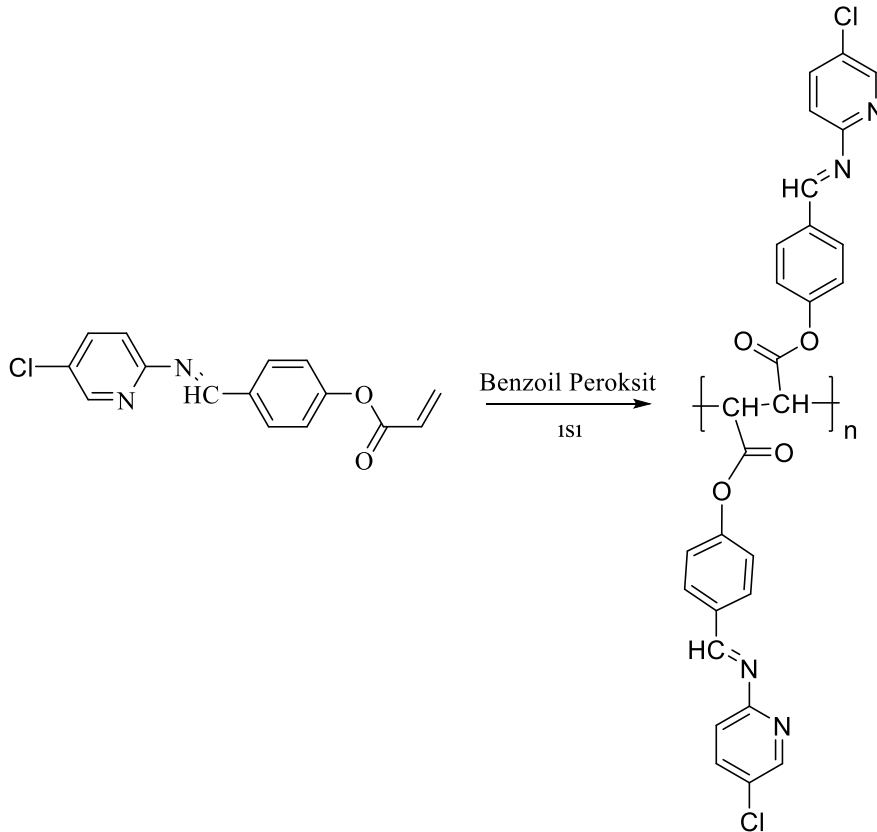
### (E)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenil akrilat (12)

Deney (E)-4-((pridin-2-il)imino)metil)fenil akrilat bileşiğinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.



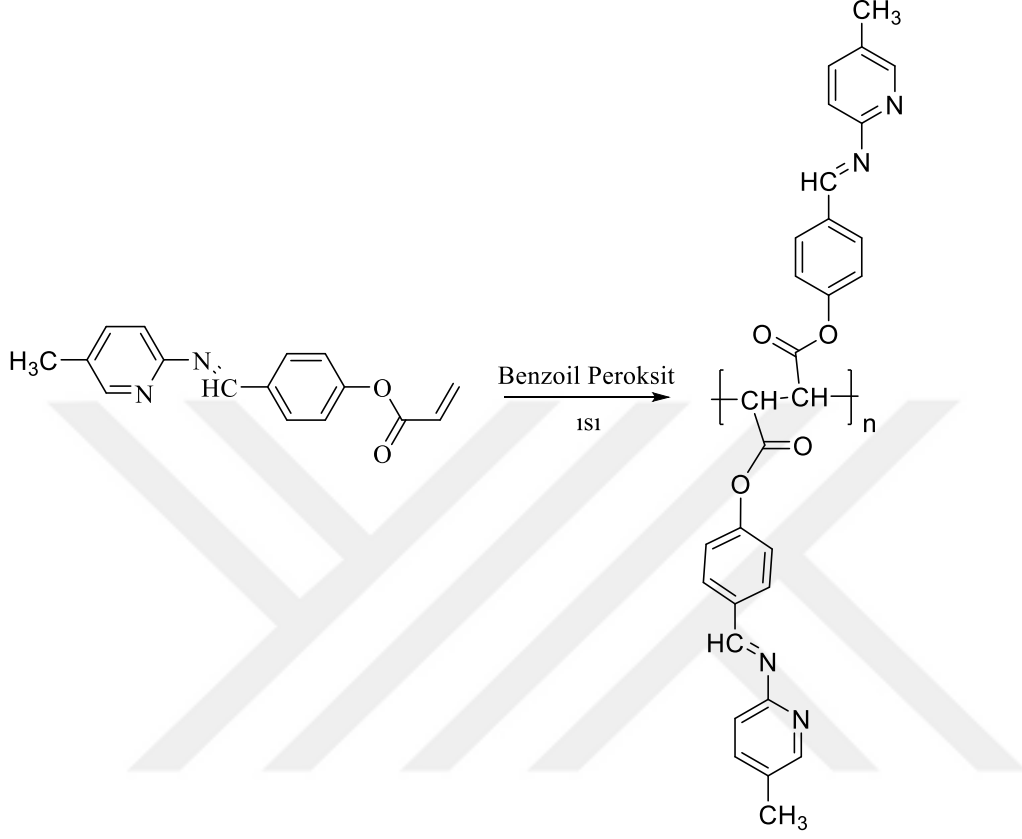
### Poli [(E)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat] Sentezi (13)

[(E)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat] bileşiği (0.2 g; 0.69 mmol) 20 mL susuz THF içerisinde çözülerek içerisine spatül ucu kadar benzoil peroksit ilave edildi. Geri soğutucu altında 48 saat karıştırılarak oluşan ürün çözücünün evaporatör vasıtasıyla uçurulmasıyla elde edildi.



### Poli [(E)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat] Sentezi (14)

Deney Poli [(E)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat] bileşiminin sentezine benzer şekilde gerçekleştirildi.





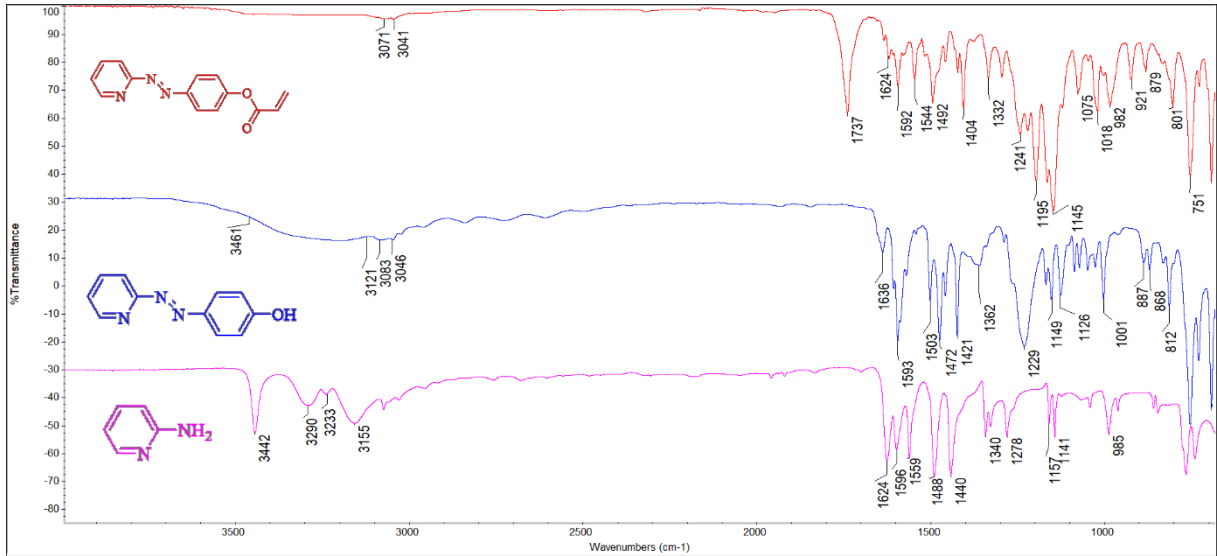
### 3. BÖLÜM

#### BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen; schiff bazı ve azo boyarmadde bileşenlerinden E-4-((Pridin-2-il)imino)metil)fenol, (E)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol, (E)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenol bileşiklerinin yapı larının aydınlatılabilmesi amacıyla IR spektrumları alınmıştır. Spektrumlar aşağıda görülmektedir. Şekiller incelendiğinde gerek schiff bazı sentezlerinde, gerekse azo boyarmadde sentezlerinde çok iyi fonksiyonel grup örtüşmesi olduğu görülmektedir. Akriliol ve polimer sentez bileşenlerinin IR spektrumlarıda uygun sonuçlar vermiştir.

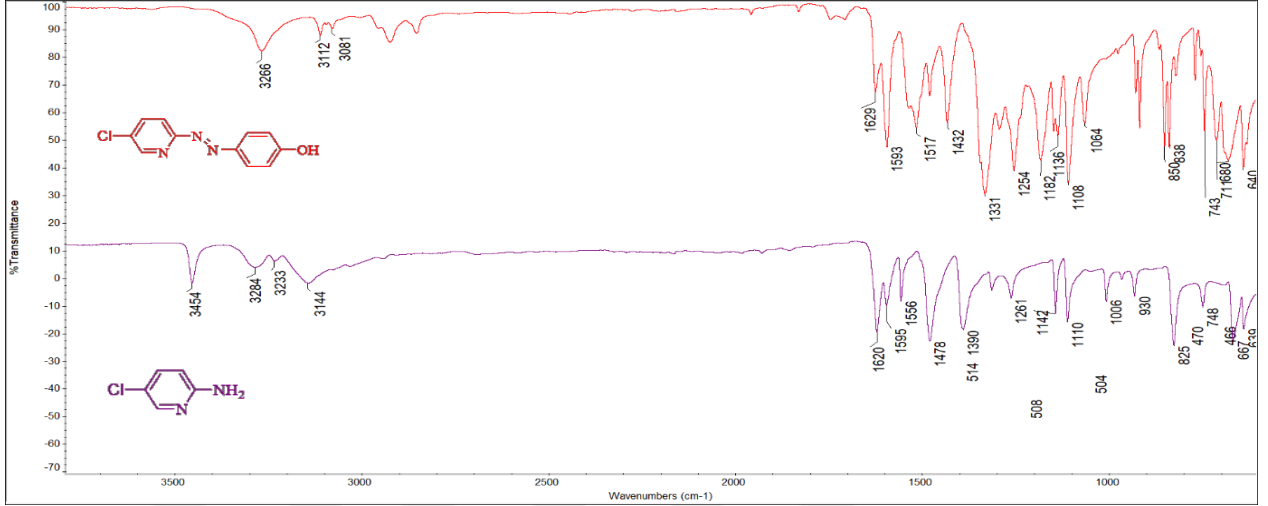
#### 3.1. FT- IR Spektrumları

(E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenil akrilat (**4**) (Şekil 3.1.) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde Başlangıç bileşiği olan (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenol (**1**)'den farklı olarak  $1737\text{ cm}^{-1}$  de  $>\text{C}=\text{O}$  grubunun gerilme titreşimi görülmektedir. **1** numaralı Azo boyarmaddesinin IR spektrumunda  $3461\text{--}3121\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen -OH gerilmesine ait pik esterleşme tepkimesinden sonra beklenildiği üzere ortadan kalkmıştır. **1** numaralı bileşiğin -N=N- gerilme titreşimi  $1421\text{ cm}^{-1}$  de literatüre uygun olarak tespit edilmiştir. **1** numaralı bileşiğin C-O gerilme titreşimi  $1229\text{ cm}^{-1}$  de görülürken, esterleşme tepkimesi sonucunda C-O gerilme titreşimim  $1145\text{ cm}^{-1}$  e kaymıştır.



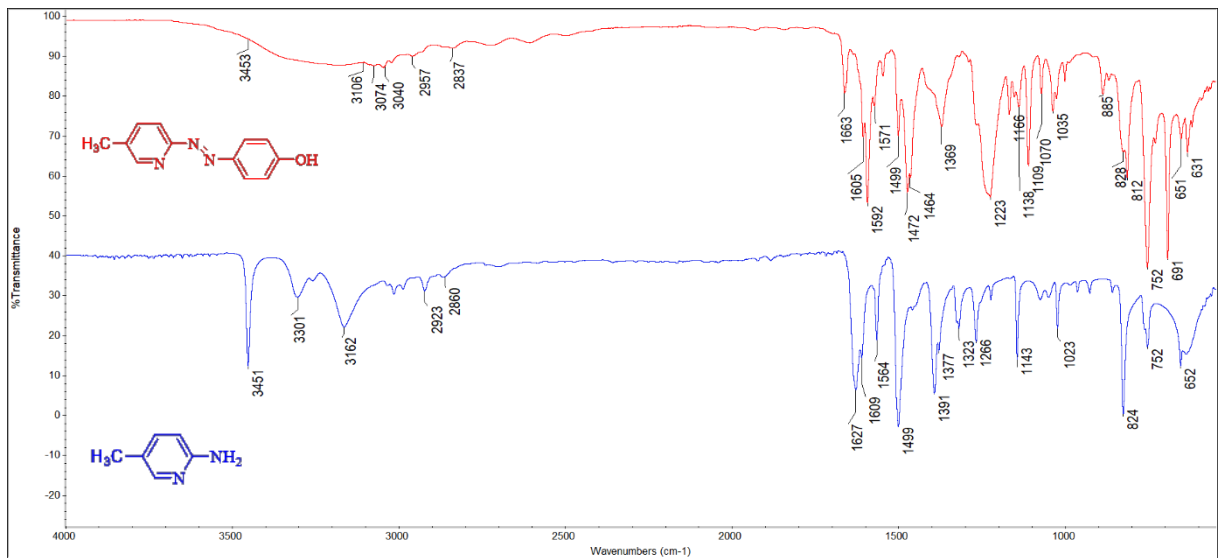
Şekil 3.1. (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenil akrilat, (E)-4-(pridin-2-il)diazenil)fenol ve 2-Amino pridin IR spektrumu

Şekil 3.2. 'de 2 numaralı bileşiğin IR spektrumu görülmektedir. OH gerilme titreşimi  $3266\text{ cm}^{-1}$  de tespit edilirken, C-O gerilme titreşimi  $1331\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Bileşiğe ait veriler Tablo 3.1 de verilmiştir.



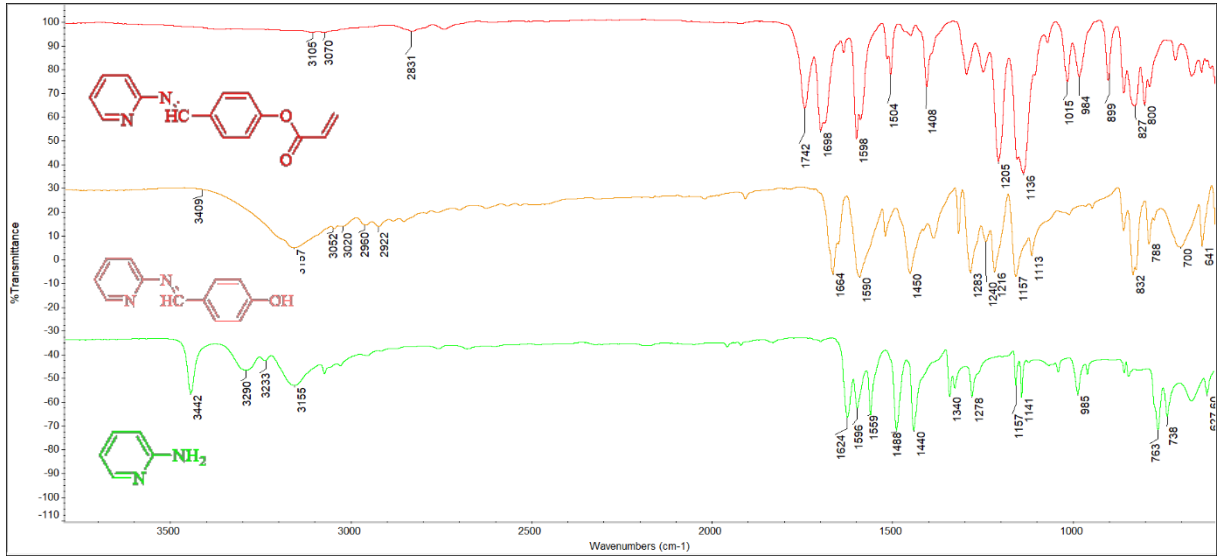
Şekil 3.2. (E)-4-((5-kloropridin-2-il)diazenil)fenol ve 2-Amino 5-Klor Pridinin IR spektrumu

Şekil 3.3 de 3 numaralı azo boyarmaddesinin IR spektrumu görülmektedir. N=N grubuna ait gerilme titreşimi  $1472\text{ cm}^{-1}$ , OH gerilme titreşimi ise  $3453\text{--}3106\text{ cm}^{-1}$  de yayvan bir pik şeklinde tespit edilmiştir.



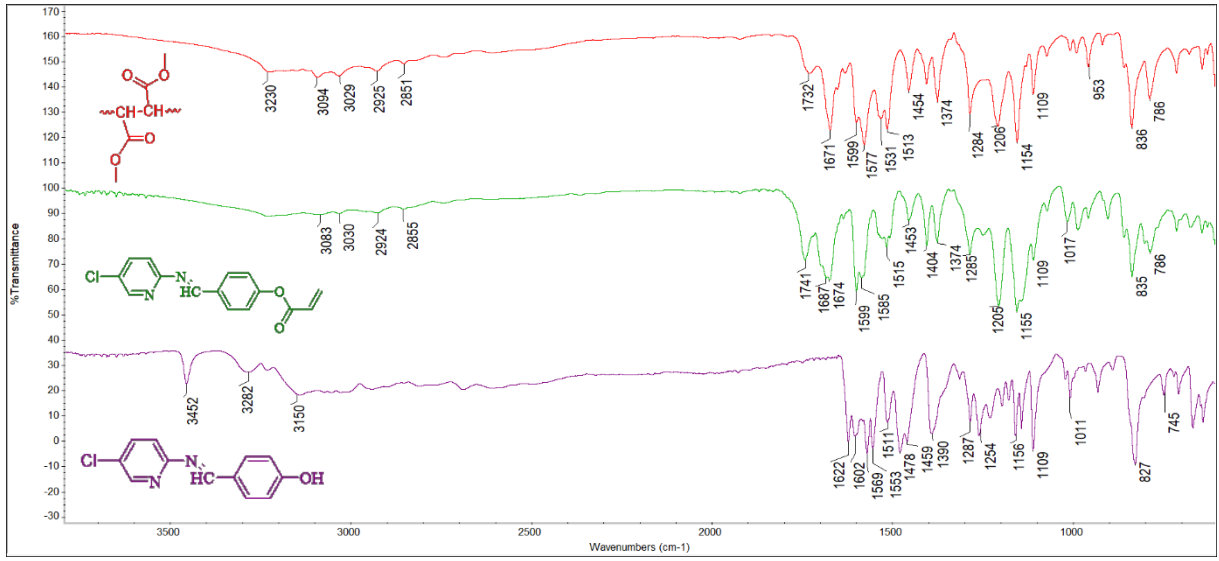
Şekil 3.3. (E)-4-((5-metilpridin-2-il)diazenil)fenol ve 2-Amino-5-Metil pridininin IR spektrumu

Şekil 3.4. de aminopridin'den başlayarak elde edilen Schiff bazı (7) ve akriloil türevinin (10) IR spektrumları görülmektedir. 7 numaralı Schiff bazının IR spektrumu incelendiğinde 3157  $\text{cm}^{-1}$  de OH gerilmesine ait pik, 1664  $\text{cm}^{-1}$  de ise N=CH- gerilmesine ait pik görülmektedir. 10 numaralı Akriloil türevinin IR spektrumu incelendiğinde OH gerilme pikinin oratdan kalktığı ve ester grubunun bağlanmasıyla yapıda yer alan >C=O grubunun gerilme titreşimi 1742  $\text{cm}^{-1}$  de literatüre uygun olarak tespit edilmiştir.



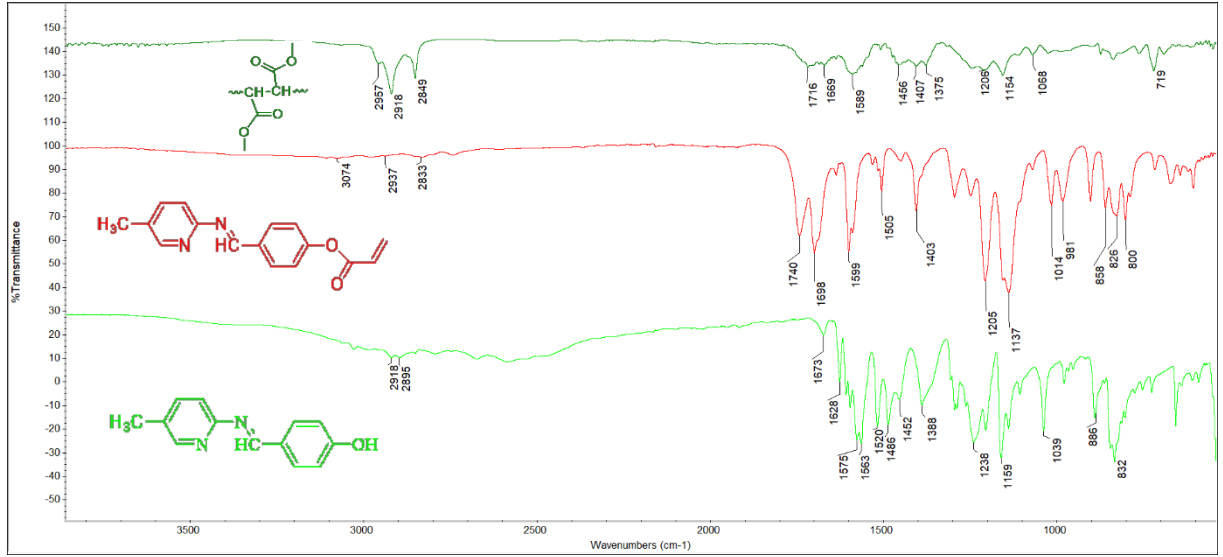
Şekil 3.4. (E)-4-((pridin-2-ilimino)metil)fenil akrilat, E-4-((Pridin-2-ilimino)metil)fenol ve 2-Amino pridin IR Spektrumu

**Şekil 3.5.** de **8** numaralı Schiff bazının, **11** numaralı akriloil türevinin ve **13** numaralı polimerin IR spektrumu görülmektedir. Spektrumlar karşılaştırıldığında **8** numaralı Schiff bazının 3452 cm<sup>-1</sup> de görülen OH gerilme titreşimi esterleşme reaksiyonu ile birlikte ortadan kaybolmuştur. 1741 cm<sup>-1</sup> de C=O grubuna ait gerilme titreşimi ve 1155 cm<sup>-1</sup> de -C-O gerilemtitreşimim görülmektedir. **13** numaralı polimer türevinin IR spktrumu incelendiğinde C-H gerilme titreşimleri 2925 cm<sup>-1</sup> ve 2851 cm<sup>-1</sup> de literatüre uygun olarak tespit edilmiştir.1687 cm<sup>-1</sup> de görülen C=C gerilme titreşimi polimerleşme ile birlikte ortadan kaybolmuştur.



**Şekil 3.5.** Poli [(*E*)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat], (*E*)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat ve (*E*)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol ün IR Spektrumu

Şekil 3.6 da **9** numaralı Schiff bazının, **12** numaralı akrilol türevinin ve **14** numaralı polimerin IR spektrumu görülmektedir. Spektrumlar karşılaştırıldığında **9** numaralı Schiff bazının  $3025\text{ cm}^{-1}$  de yayvan bir pik şeklinde görülen OH gerilme titreşimi esterleşme reaksiyonu ile birlikte ortadan kaybolmuştur.  $1740\text{ cm}^{-1}$  de C=O grubuna ait gerilme titreşimi ve  $1205\text{ cm}^{-1}$  ve  $1137\text{ cm}^{-1}$  de -C-O gerilme titreşimi görülmektedir. **14** numaralı polimer türevinin IR spektrumu incelendiğinde C-H gerilme titreşimleri  $2918\text{ cm}^{-1}$  ve  $2849\text{ cm}^{-1}$  de literatüre uygun olarak tespit edilmiştir.  $1698\text{ cm}^{-1}$  de görülen C=C gerilme titreşimi polimerleşme ile birlikte zayıflamıştır.



**Şekil 3.6.** Poli [(*E*)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat], (*E*)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat ve (*E*)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenol ün IR Spektrumu

**Tablo 3.1. Bileşiklerin IR verileri**

<b>Bileşikler</b>	<b><math>\nu_{\text{O-H}}</math></b>	<b><math>\nu_{\text{C-H}}</math> Aromatik</b>	<b><math>\nu_{\text{C-H}}</math> Alifatik</b>	<b><math>\nu_{\text{-C=O-}}</math></b>	<b><math>\nu_{\text{-CH=N}}</math> İmin</b>	<b><math>\nu_{\text{-C=C}}</math></b>	<b><math>\nu_{\text{-N=N}}</math> Azo</b>	<b><math>\nu_{\text{-C-O}}</math></b>	<b><math>\nu_{\text{-C-Cl}}</math></b>
<b>1</b>	3461- 3121 (b)	3083 3046 (w)	-	-	-	1636 (m) 1593 (s)	1421(m)	1229 (s) 1129 (m)	-
<b>2</b>	3266 (b)	3112 (w) 3081 (w)	-	-	-	1628 (m) 1593 (s)	1432 (m)	1254 (s) 1162 (s)	917 (m)
<b>3</b>	3453- 3106 (b)	3074 (w) 3040 (w)	2957 (w) 2837 (w)	-	-	1693 (m) 1592 (s)	1472 (s)	1223 (s) 1108 (m)	-
<b>4</b>	-	3071 (w) 3041 (w)	-	1737 (s)	-	1624 (w) 1593 (s)	1404 (s)	1195 (s) 1146 (s)	-
<b>7</b>	3157 (b)	3052 (w) 3020 (w)	2960 (w) 2922 (w)	-	1664 (s)	1590 (s)	-	1283 (s) 1157 (s)	-
<b>8</b>	3452 (m)	3009 (w)	2943 (w) 2815 (w)	-	1622 (s)	1602 (m)	-	1158 (s) 1109 (s)	930 (w)
<b>9</b>	3229- 2835(b)	3060 (w) 3032 (w)	2918 (w) 2895 (w)	-	1673 (s)	1628 (m) 1575 (s)	-	1238 (s) 1159 (s)	-
<b>10</b>	-	3105 (w) 3070 (w)	2831 (w)	1742 (s)	1698 (s)	1538 (s)	-	1205 (s) 1136 (s)	-
<b>11</b>	-	3083 (w) 3020 (w)	2924 (w) 2855 (w)	1741(s)	1687 (s)	1674 (s) 1599 (s)	-	1205 (s) 1155 (s)	907 (m)
<b>12</b>	-	3074 (w)	2937 (w) 2833 (w)	1740 (s)	1698 (s)	1599(s)	-	1205 (s) 1137 (s)	-
<b>13</b>	-	3094 (w) 3029 (w)	2925 (w) 2851 (w)	1732 (m)	1671 (s)	1577 (s)	-	1206 (s) 1154 (s)	953 (m)
<b>14</b>	-	-	2957 (s) 2919 (s)	1718 (s)	1699 (s)	1599 (s)	-	1205 (s) 1154 (s)	-

b: geniş; w: zayıf; m: orta; s: kuvvetli

### 3.2. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Spektrumları

Bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları  $\text{d-CDCl}_3$  içerisinde elde edilmiştir. (*E*)-4-((5-kloropridin-2-il) diazenil)fenol bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde beş farklı çevreye sahip aromatik protonlar beklenildiği üzere beş pik şeklinde 9.13-6.99 ppm arasında tespit edilmiştir. OH grubuna ait pik 10.81 ppm de singlet pik olarak görülmektedir. Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde aromatik karbon atomları beklenildiği üzere 161.6-115.7 ppm arasında tespit edilmiştir.

*E*-4-((Pridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde OH piki 6.37 ppm de singlet ve yayvan bir pik olarak tespit edilirken, aromatik protonlar çoklu pikler şeklinde 7.84-6.92 ppm'de, CH=N piki ise 9.81 ppm de tespit edilmiştir. Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde aromatik karbon atomları üst üste çakışık şekilde 161,6-116.0 ppm arasında tespit edilmiştir. İmin karbon atomu 191,3 ppm de görülmektedir.

(*E*)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde imin protonu 9.85 ppm de singlet pik olarak tespit edilirken, 8.03- 6.46 ppm de çoklu pikler şeklinde aromatik protonlar görülmektedir. OH grubuna ait pik ise 4.30 ppm singlet yayvan bir pik şeklinde tespit edilmiştir.

(*E*)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenol bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 8.98-6.53 ppm de, OH grubu yayvan bir pik şeklinde 5.30 ppm de ve CH=N grubuna ait imin protonu ise 9.84 ppm de tespit edilmiştir. Bileşiğin çözünürlük probleminden dolayı  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda pik sayılarında istenilen veriler elde edilememiştir. Ancak Aromatik karbon atomları 132.4-116.0 ppm de imin karbon atomu ise 190.1 ppm de  $\text{CH}_3$  karbon atomu ise 30.3 ppm de görülmektedir.

(*E*)-4-((pridin-2-il)imino)metil)fenil akrilat bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiği zaman 6.37 de görülen OH grubuna ait yayvan pikin ortadan kalktığı ve esterleşme tepkimesi sonucunda vinil protonlarına ait visinal ve geminal piklerin 6.62-6.02 ppm arasında dublet dublet-dublet pikler şeklinde geldiği görülmektedir. Aromatik protonlar 7.90-6.93 ppm de, imin protonu ise 9.94 ppm de singlet pik olarak tespit edilmiştir.  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiği zaman ise 164.2 ppm de karbonil gruba ait karbon atomunun piki yapıya akriloil grubunun bağlandığını göstermektedir. Aromatik karbon atomları 155.30-114.86 ppm de tespit edilirken, imin karbon atomu 192.1 ppm de görülmektedir.

(*E*)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiği zaman benzer şekilde vinil grubundan kaynaklanan visinal ve geminal protonlar 6.62-6.01 ppm arasında dublet ve dublet-dublet şeklinde tespit edilmiştir. İmin protonu 9.99 ppm de görülürken, aromatik protonlar 8.08-6.96 ppm arasında tespit edilmiştir.  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde 163.86 ppm de karbonil grubuna ait pik ile esterleşme tepkimesinin gerçekleştiğini göstermektedir. 191.1 ppm de imin karbon atomu görülürken, aromatik karbon atomları 162.48-116.56 ppm de tespit edilmiştir.

**Tablo 3.2.** Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR değerleri

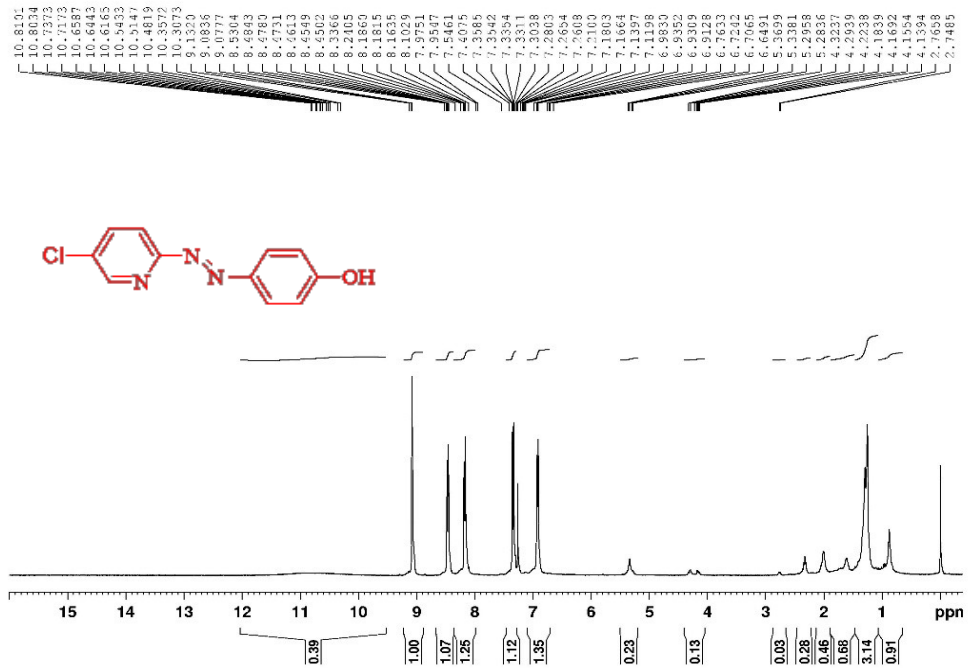
Bileşik	-OH	-CH=N-	Arom. C-H	CH <sub>2</sub> =CH- (vinil)	CH <sub>3</sub>
2	10,81 (s)	-	9,13 (s), 8,53 (d), 8,10 (d), 7,33 (d), 6,93 (d)	-	-
7	6,37 (s)	9,86 (s)	7,84 (d), 6,99 (m)	-	-
8	4,30 (s)	9,85 (s)	8,03 (s), 7,41 (m), 6,95 (d), 6,48 (m)	-	-
9	5,30 (s)	9,84 (s)	8,98 (m), 7,36 (m), 6,90 (m)	-	2,10 (s)
10	-	10,02 (s)	7,94 (d), 7,87 (m), 7,29 (d), 6,96 (d)	6,62 (d), 6,32 (dd) 6,09 (d)	-
11	-	9,94 (s)	7,90 (d), 7,82 (d), 7,28 (d), 7,00 (d)	6,62 (d), 6,30 (dd), 6,05 (d)	-

s: singlet, d: dublet, dd: dublet dublet, m: multiplet

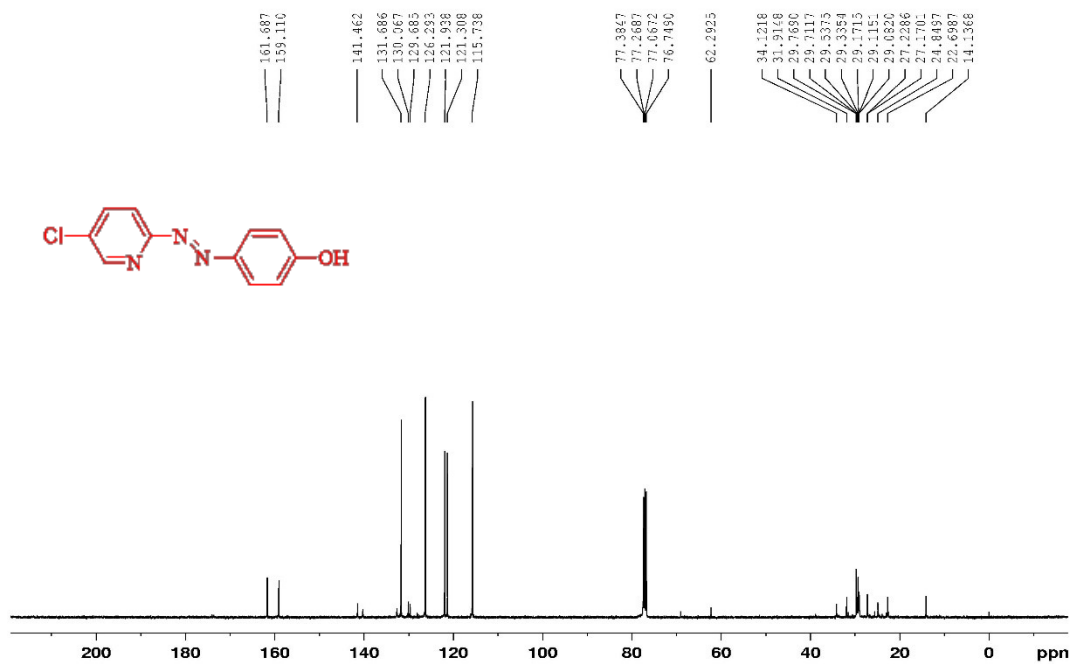
**Tablo 3.3.** Bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR değerleri

Bileşik	C=O	-CH=N-	Aromatik C=C ve CH <sub>2</sub> =CH- (vinil)	CH <sub>3</sub>
2	-	-	161,6, 159,1, 141,4, 131,6, 130,0, 129,6, 126,2, 121,9, 121,3, 115,7	-
7	-	191,3	,161,6132,5, 129,81, 116,0	-
8	-	190,1	132,4, 131,6, 116,0	30,3
10	164,2	192,1	155,3, 155,1, 134,0, 133,9, 131,5, 130,9, 129,8, 128,4, 122,3, 115,5	-
11	163,8	191,1	162,4, 155,3, 134,0, 133,6, 132,3, 131,7, 131,3, 129,3, 127,5, 122,3, 121,6, 116,0	-

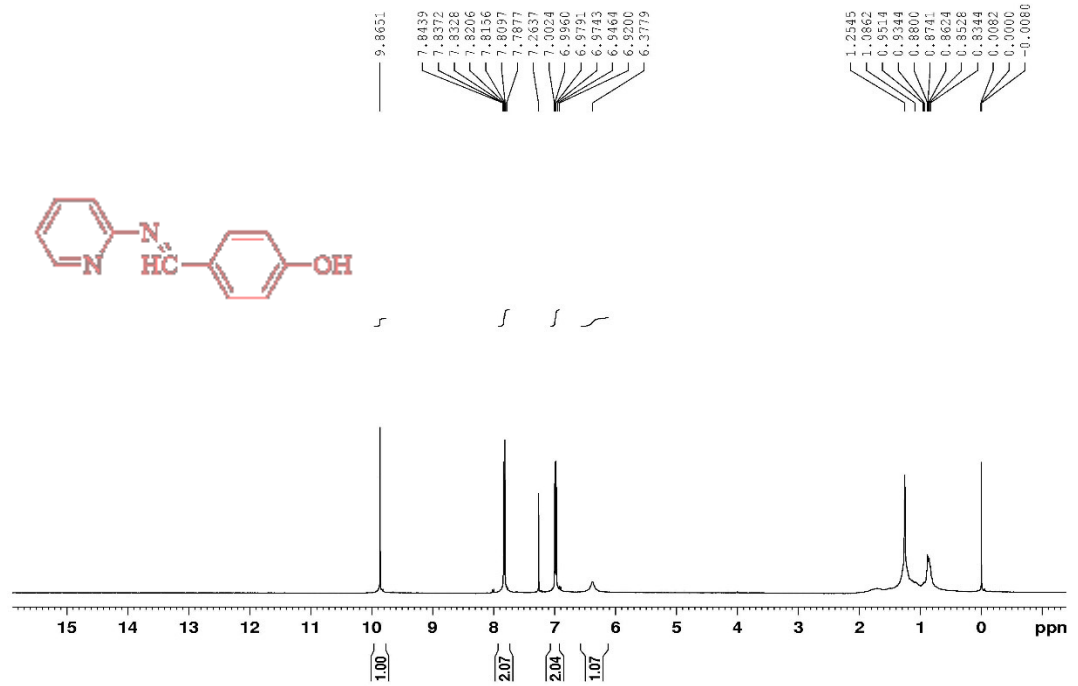




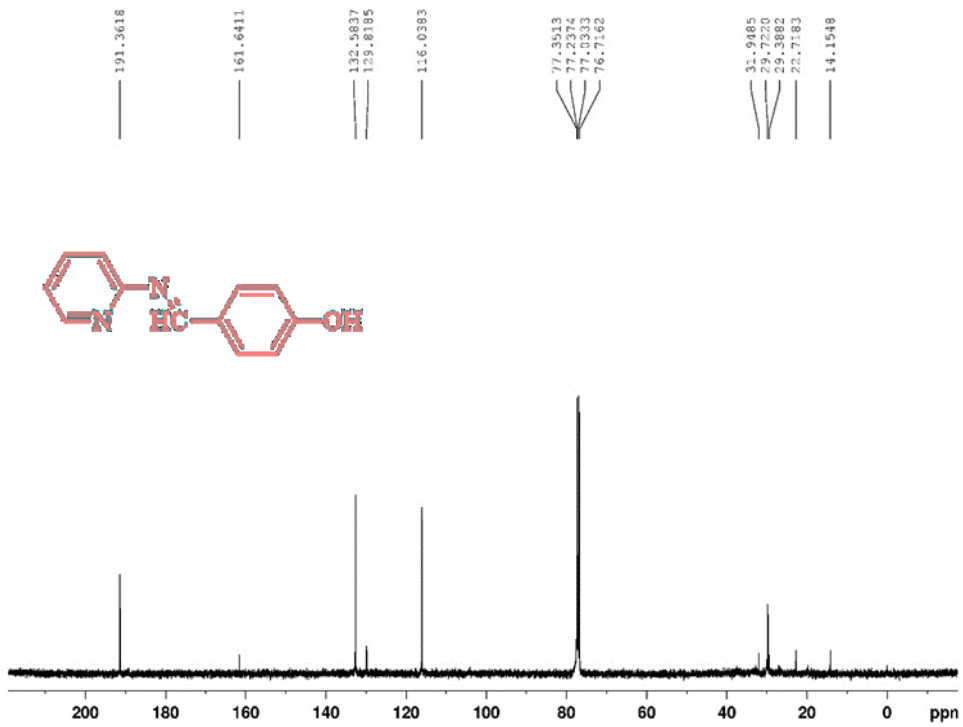
Şekil 3.7. (E)-4-((5-kloropridin-2-il)diazenil)fenol bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



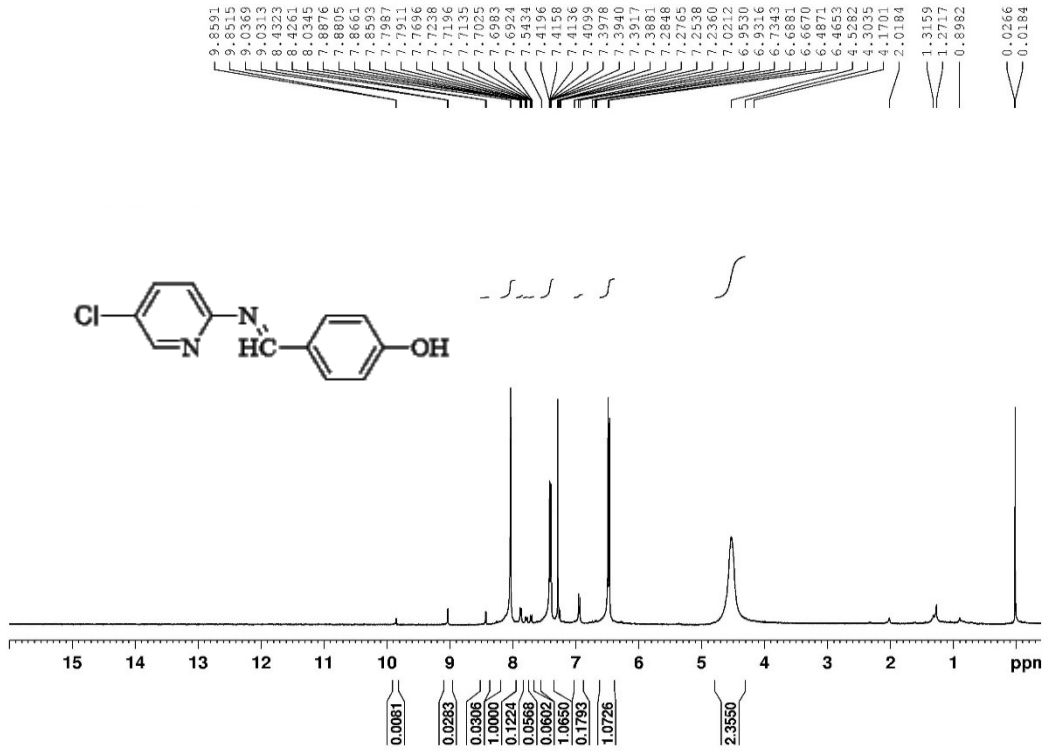
Şekil 3.8. (E)-4-((5-kloropridin-2-il)diazenil)fenol bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



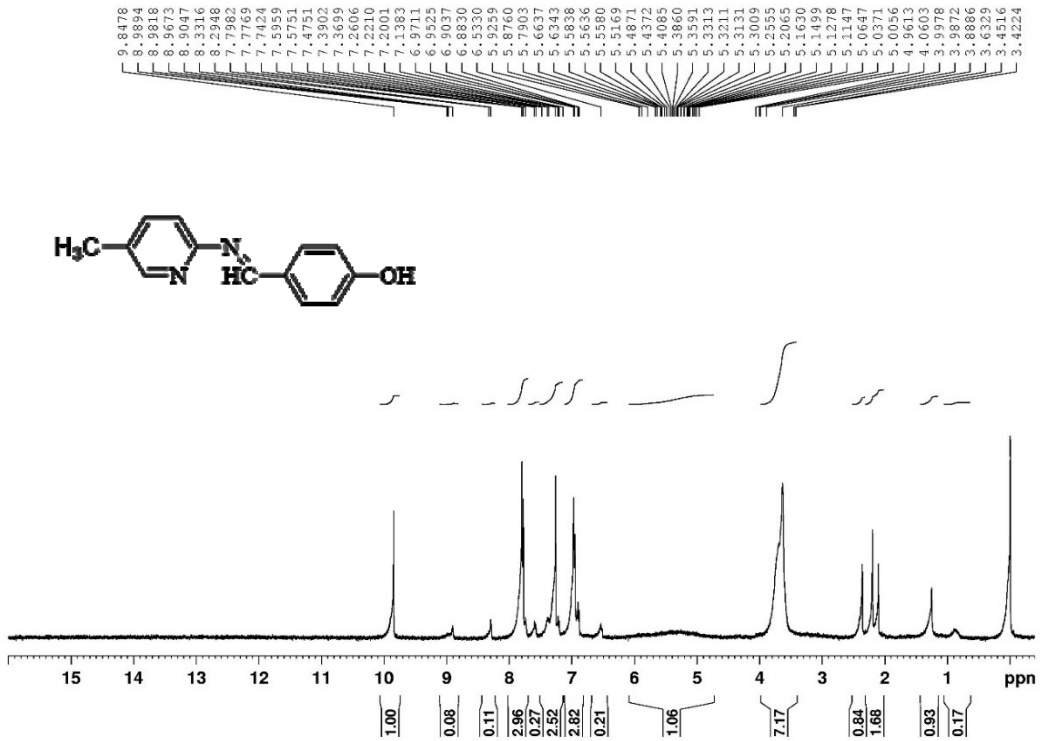
Şekil 3.9. *E*-4-((Pridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



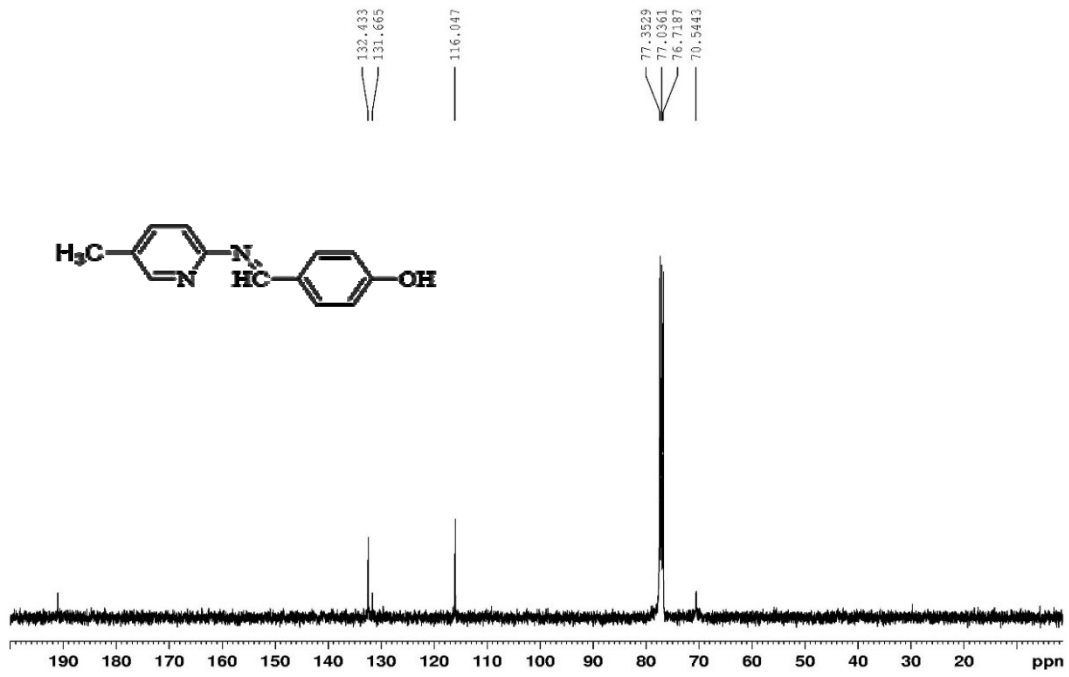
Şekil 3.10. *E*-4-((Pridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.11. (E)-4-(((5-kloropridin-2-il)imino)metil)fenol bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



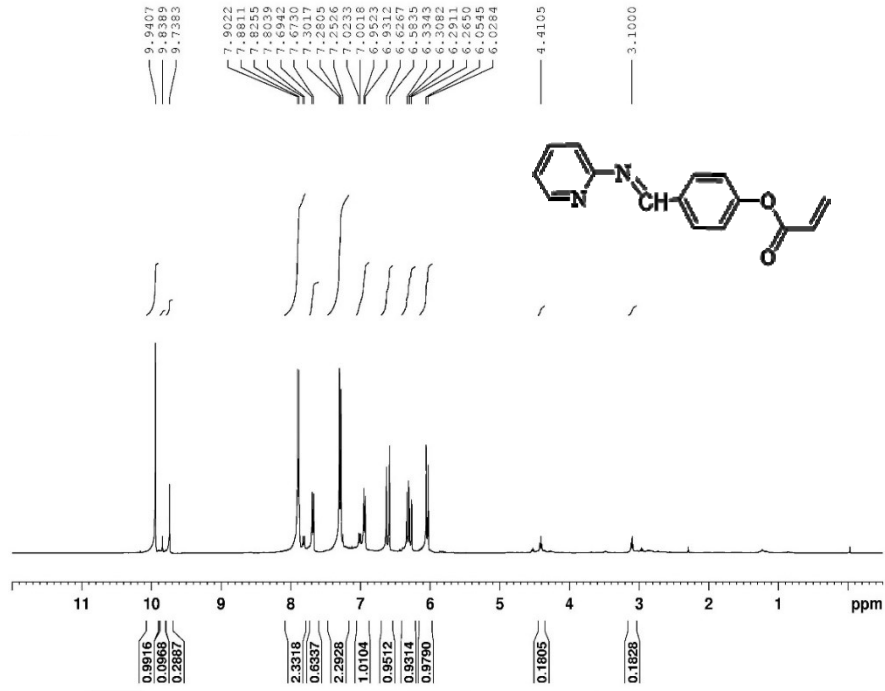
Şekil 3.12. (E)-4-(((5-metilpridin-2-il)imino)metil)fenol bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



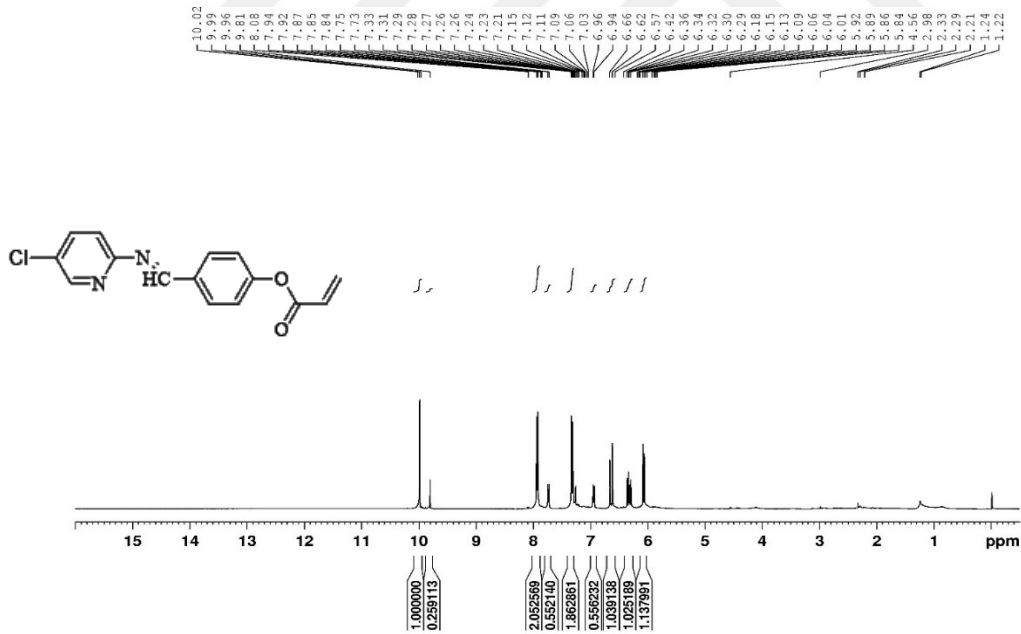
Şekil 3.13. (*E*)-4-(((5-metilpidrin-2-il)imino)metil)fenol bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



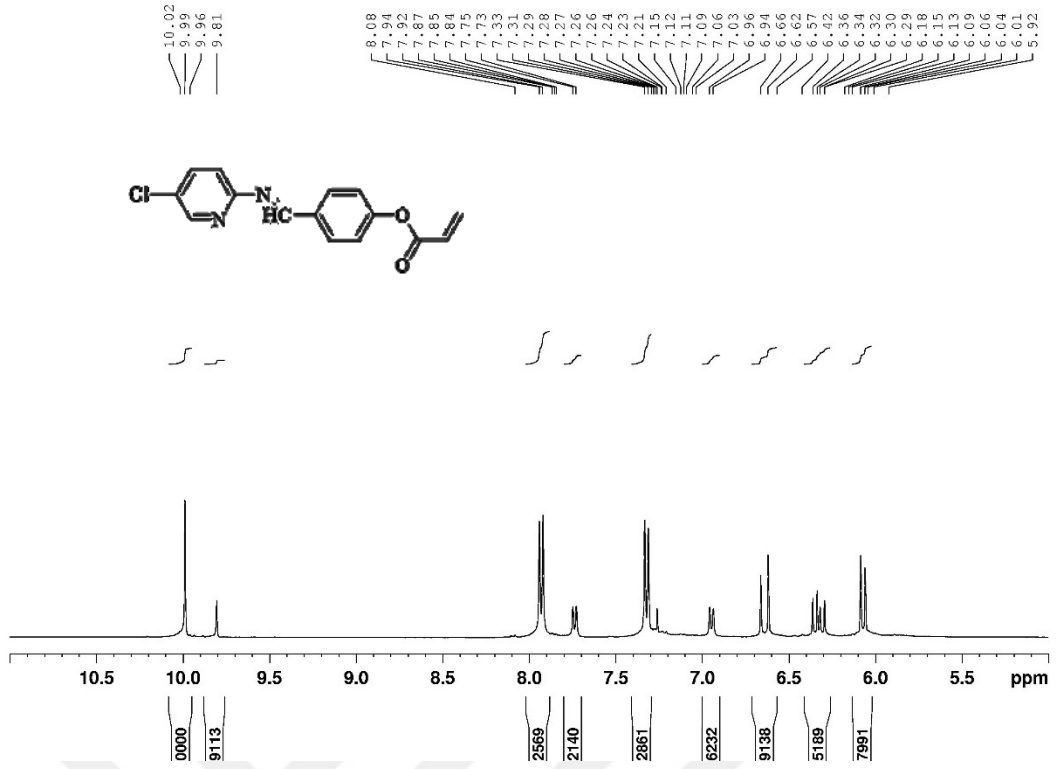
Şekil 3.14. (*E*)-4-((pidrin-2-il)imino)metil)fenil akrilat bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



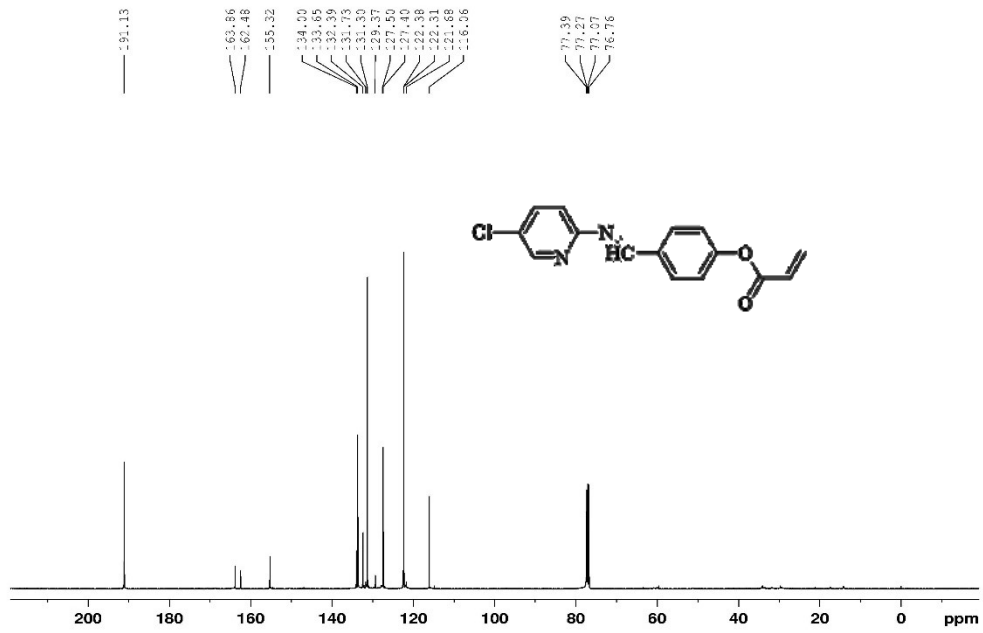
Şekil 3.15. (E)-4-((pridin-2-il)imino)metilfenil akrilat bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.16. (E)-4-(((5-klorpridin-2-il)imino)metil)fenol Akrilat bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.17. (E)-4-(((5-klorpidin-2-il)imino)metil)fenol Akrlat bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (aromatik bölge)



Şekil 3.18. (E)-4-(((5-klorpidin-2-il)imino)metil)fenol Akrlat bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (aromatik bölge)

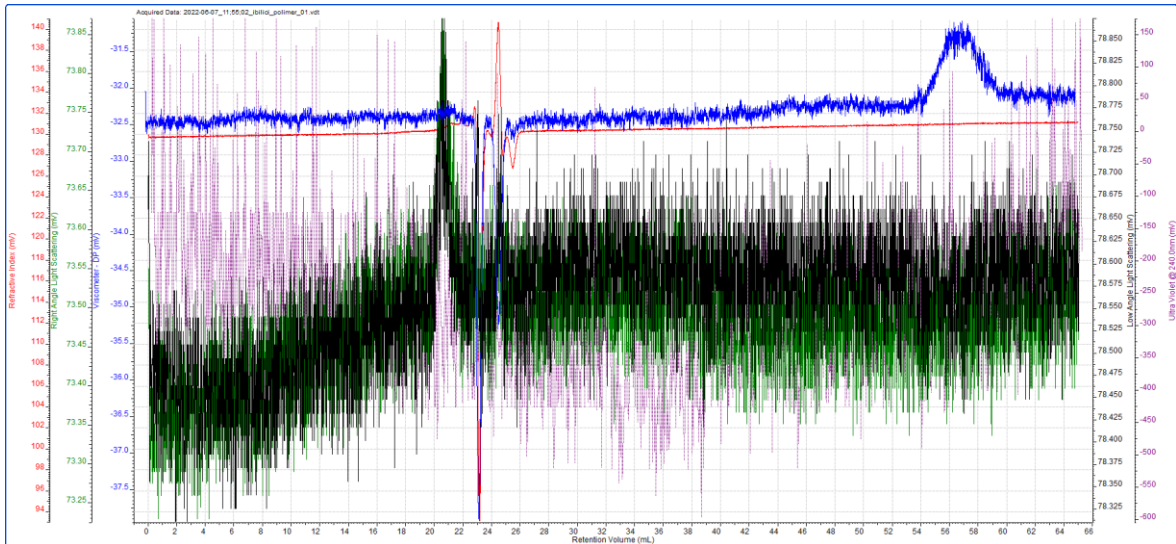
### 3.3 GPC-SEC Analizi

Elde edilen iki adet polimerlerin molekül ağırlığı tayini gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin THF içinde çözülerek konsantrasyonu 0,5 mg/mL olacak şekilde h hazırlanan çözeltileri **Malvern-VİSCOTEK GPC Max** marka GPC-SEC cihazı ile analiz yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar aşağıda yer almaktadır. 14 numaralı polimer bileşiğine ait veriler **Tablo 3.4** de verilmiştir.

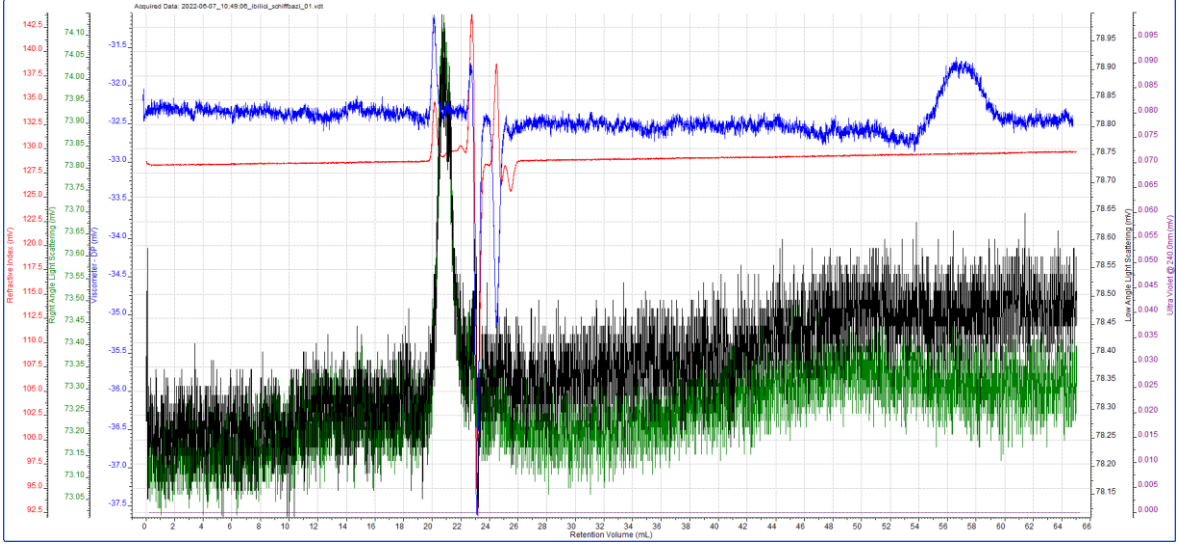
**Tablo 3.4** 14 numaralı polimere ait GPC sonuçları

	<b>14</b>
<b>Mn (Dalton)</b>	509,892
<b>Mw (Dalton)</b>	513,071
<b>Mz (Dalton)</b>	515,379
<b>Mp (Dalton)</b>	523,347
<b>Mw/Mn</b>	1.006
<b>IV (dL/g)</b>	0.0082
<b>dn/dc (mL/g)</b>	0.0238

**Mn** Number-average molecular weight  
**Mw** Weight-average molecular weight  
**Mz** Z-average molecular weight  
**dn/dc** is the refractive index increment of the sample.  
**IV** İntrinsic Viscosity



**Şekil 3. 19.** 13 numaralı polimer bileşiğine ait GPC-SEC kromatoğramı



Şekil 3. 20. 14 numaralı polimer bileşiğine ait GPC-SEC kromatoğramı



## SONUÇ VE ÖNERİLER

Özellikle tıp, eczacılık alanları için schiff bazlarının araştırılması devam etmelidir.

Azo Boyarmaddelerin tekstil kumaşları ile boyama işlemleri yapılarak, haslık analizleri gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal çalışmaları, sensör uygulamaları, yüksek teknolojide kullanım alanları araştırılabilir.

Pridin türevli azo boyarmaddeleri elde edilmiştir. Akriolil klorür ile esterleşme çalışmaları boyarmaddelerin yağimsı olması ve saflık kontrollerinin olumlu sonuç vermemesi dolayısıyla bir kısmı gerçekleştirilememiştir.

Schiff bazı ve akriolil türevleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Yapı aydınlatmaları FTIR ve NMR spektroskopik yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Diğer spektroskopik yöntemler uygun bir proje çalışması ile gerçekleştirilebilir. Bu tez çalışması her hangi bir proje kapsamında gerçekleştirilmemiştir.

Bileşiklerin teorik çalışmaları gerçekleştirilerek deneysel verileriyle karşılaştırılabilir.

Schiff bazı türevlerinin polimer reaksiyonları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin yapı aydınlatmaları ile ilgili Termal analiz yöntemleri proje kapsamında gerçekleştirilebilir.

Elde edilen polimer bileşenlerin adsorpsiyon amaçlı kullanılıp kullanılmayacağına incelenmesi gerekmektedir. Yapılan Tez çalışması bilime katkı sağlayacaktır. Gerekli uygulama ve kalan spektroskopik analizlerin tamamlanması ile ulusal veya uluslararası yayın çalışmaları gerçekleştirilebilir. Yeni araştırma konularının ortaya çıkmasına vesile olacaktır.

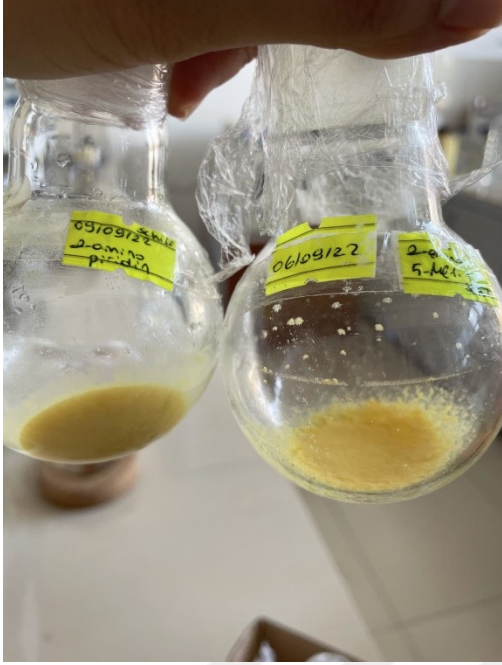
## KAYNAKÇA

- Başer, İ., İnanıcı, Y.,(1990), Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Carreño, A., Zúñiga, C., Hernández, D.F., Gacitúa, M., Polanco, R., Otero, C., Arratia, R., Fuentes, J.A., (2018). Study of structure-bioactivity relationship of three new pyridine 1 Schiff bases: 2 Synthesis, spectral characterization, DFT calculations and biological assays, *New Journal of Chemistry*, DOI: 10.1039/C8NJ00390D.
- Chacko, S., Samanta, S., (2017). A novel approach towards design, synthesis and evaluation of some Schiff base analogues of 2-aminopyridine and 2-aminobenzothiazole against hepatocellular carcinoma, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 89 (2017) 162–176.
- Chen, Y., & Swanson, R. A. (2003). Astrocytes and brain injury. *Journal of Cerebral*.
- Cimerman, Z., Galic N., Bosnerb, B., (1997). The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents. *Analytica Chimica Acta* 343 (1997) 145-153.
- Cozzi, P. G. (2004). Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, 33(7), 410-421.
- Graham, T. W. (1996). Solomons, Organic Chemistry.
- Gupta, V.K., Singh, A.K., Kumawata, L.K., Merguaa, N., (2016). An easily accessible switch-on optical chemosensor for the detection of noxious metal ions Ni(II), Zn(II), Fe(III) and UO<sub>2</sub>(II). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222(2016), 468-482.
- Gür, M., Kocaokutgen, H., Kandemirli, F., Özkinalı, S., and Yerlikaya, Z., (2016). Synthesis, Spectral and Thermal Characterization of Some Azo-Polymers Containing Acrylate Derivatives. *Research & Reviews: Journal of Chemistry*. Volume 5, Issue 2, July, 1-9.
- Gür, Mahmut, Şener, N., (2017). Synthesis and Characterization of Some New 1,3,4- Thiadiazole Compounds Derived from  $\alpha$ -methyl Cinnamic Acid and their DFT Studies. *Anadolu University Journal Of Science And Technology A - Applied Sciences and Engineering* 1–1.
- Habibi, M., Beyramabadi S.A., Allameh, S., Khashi M., Morsali, A., Pordel, M., Chenarboo, M.K., (2017). Synthesis, experimental and theoretical characterizations of a new Schiff base derived from 2-pyridinecarboxaldehyde and its Ni (II) complex. *Journal of Molecular Structure* 1143 (2017) 424-430.
- Holla, B. S., Veerendra, B., Shivananda, M. K., & Poojary, B. (2003). Synthesis characterization and anticancer activity studies on some Mannich bases derived from 1, 2, 4-triazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38(7-8), 759-767.
- Jafari M., Salehi M., Kubicki M., Arab A., Khaleghian, A., (2017). DFT studies and antioxidant activity of Schiff base metal complexes of 2-aminopyridine. Crystal structures of cobalt(II) and zinc(II) complexes *Inorganica Chimica Acta*. 462 (2017) 329–335.
- Jinsub, S., Paul V, B., Wonmok, L. (2010). Fast response photonic crystal pH sensor based on templated photopolymerized hydrogel inverse opal. *Sens Actuact B: Chemistry*, 150(1):183-190.
- Karataş, M., Güler, E., Dursun, Ş., Özdemir, C., & Argun, Me (2007). Konya ana tahliye kanalının Çengilli Bölgesi tarım alanları ve buğdayda Cu, Cr, Ni ve Pb derişimlerinin giderilmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 2 (29), 91-99.
- Kargar, H., Ardakani R.B., Mehrjardi, M.F., Torabi, V., Munawar, K.S., Ashfaq M., Tahir, M. N., 2021. Ultrasound-based synthesis, SC-XRD, NMR, DFT, HSA of new Schiff bases derived from 2-aminopyridine: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure* 1233 (2021) 130105.

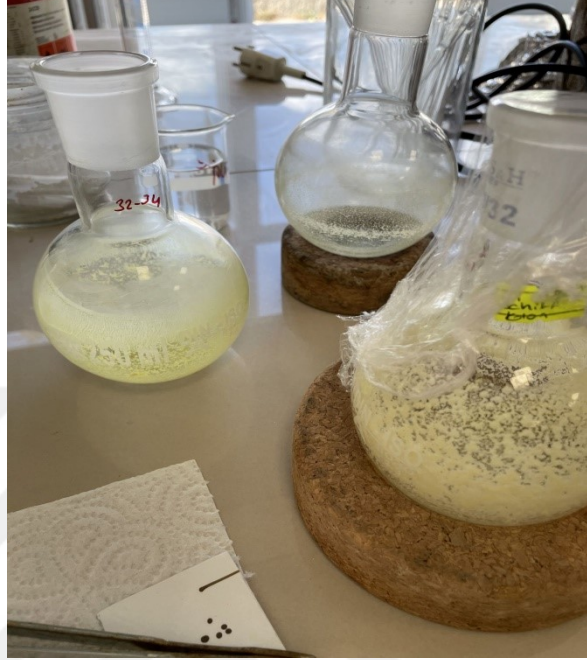
- Kaya, İ., Yıldırım, M., Avcı, A., (2010). Synthesis and characterization of fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted aminopyridine based Schiff bases: The effect of substituent position on optical, electrical, electrochemical, and *fluorescence properties*, *Synthetic Metals* 160 (2010) 911-920.
- Kivrak, A., Zora, M., Yazici, C., (2011). Synthesis of Pyrazoles via Electrophilic Cyclization. *J. Org. Chem.* 76, 6726-6742.
- Kurtoğlu, N., & Şenol, D. (2004). Tekstil ve ekolojiye genel bakış, karsinojen ve allerjik etki yapabilen tekstil kimyasalları. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 7(1), 26-31.
- Küçükgül, İ., Küçükgül, Ş. G., Rollas, S., Ötük-Sarı, G., Özdemir, O., Bayrak, I., & Stables, JP (2004). Bazı 3-(arilalkiltio)-4-alkil/aril-5-(4-aminofenil)-4H-1,2,4-triazol türevlerinin sentezi ve bunların antikonvülsan aktiviteleri. *Farmaco*, 59 (11), 893-901.
- Lamie, P.F., Ali, W.A.M., Bazgier, V., Rárová, L., (2016). Novel N -substituted indole Schiff bases as dual inhibitors of cyclooxygenase-2 and 5-lipoxygenase enzymes: Synthesis, biological activities in vitro and docking study. *European Journal of Medicinal Chemistry* 123, 803-813.
- Mahmoud. M., Elhaty., M., (1979). Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Thorium(IV) And Uranium(VI) Complexes Of Some Heterocyclic Schiff Bases Derived From Hydroxy Aromatic Aldehydes And 2-Aminopyridine. *J. isorg, nucl, Chem*, Vol. 42, pp. 349-353.
- Mladenova R., Ignatova M., Manolova N., Petrova T., Rashkov I., (2002), Preparation, characterization and biological activity of Schiff base compounds and derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde and Jeffamines ED, *European Polymer Journal*, 38, 989.
- Panneerselvam, P., Nair, RR, Vijayalakshmi, G., Subramanian, EH ve Sridhar, SK (2005). Potansiyel antimikrobiyal maddeler olarak 4-(4-aminofenil)-morfolin Schiff bazlarının sentezi. *Avrupa tıbbi kimya dergisi*, 40 (2), 225-229.
- 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.
- Sheikhshoaie, I, Saheb, V., (2016). A new salen base 5-(phenylazo)-N-(2-amino pyridine) salicyliden Schiff base ligand: Synthesis, experimental and density functional studies on its crystal structure, FTIR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 77, 1069-1076.
- Zhou, J., Zhang, X., Yan, Y., Hu, J., Wang, H., Cai, Y., Qu, J., (2019). Preparation and characterization of a novel antibacterial acrylate polymer composite modified with capsaicin. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.03.024>.

## EKLER

### EK 1: Sentez çalışma resimleri



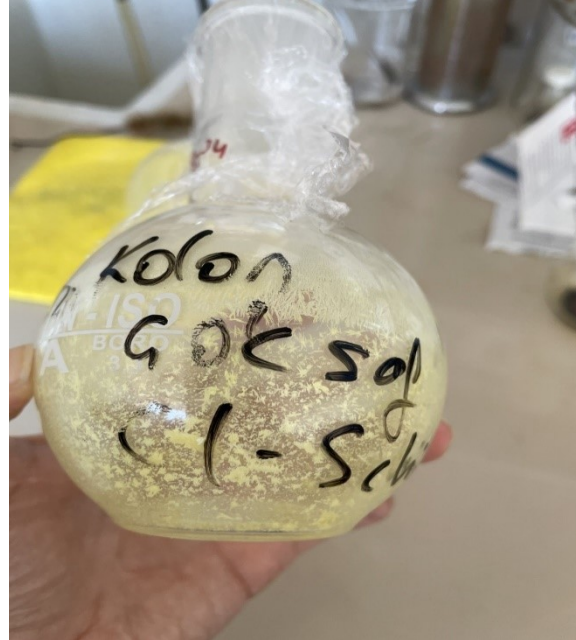
**Resim 1.** 2-Amino Piridin Schiff Bazı



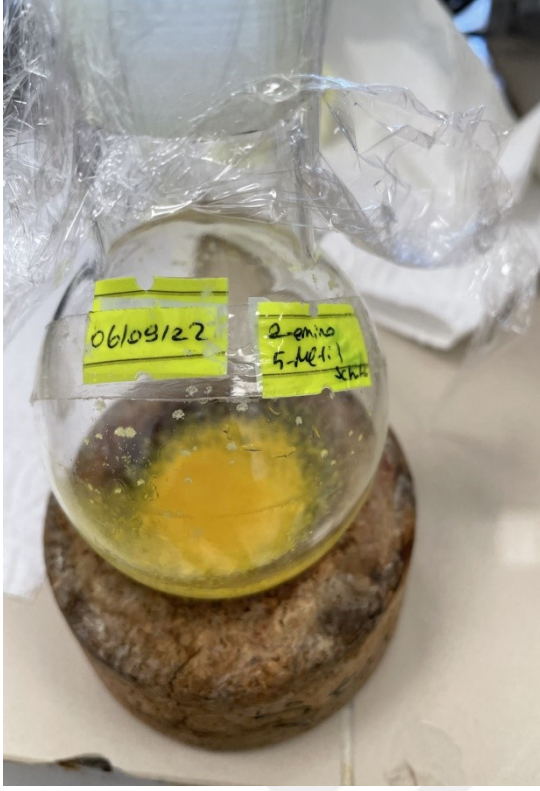
**Resim 2.** Akriloit sentez



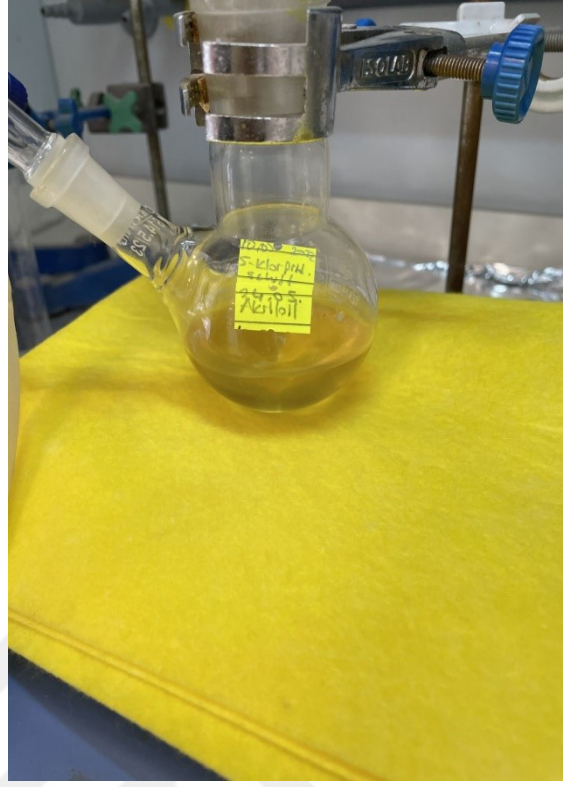
**Resim 3.** Akriloit sentez deneyi



**Resim 4.** Kolon kromatografi sonrası Schiff



**Resim 5.** 2-Amino-5-Metil Piridin Schiff



**Resim 6.** 2- Amino-5- Kloro Piridin Schiff Akrilol



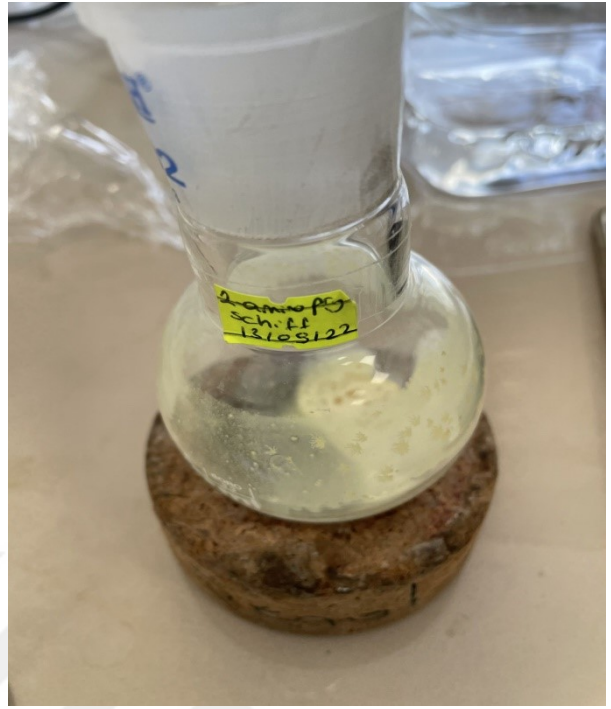
**Resim 7.** Azo Boyarmadde deney



**Resim 8.** Çözücü uzaklaştırılmış Azo Boyarmadde



**Resim 9.** 2-Amino piridin schiff sentez



**Resim 10.** 2-Amino piridin schiff sentez

## EK 2: Polimerleştirme sentezi analiz raporu

### 1. GPC-SEC Analizi

Bu metot, molekül ağırlığı tayini için gerçekleştirilmiştir.

### 2. Test Koşulları

Laboratuvara getirilen katı örnekler THF içinde çözülerek konsantrasyonu 0,5 mg/ml olacak şekilde hazırlandı. Daha sonra **Malvern- VİSCOTEK GPC Max** marka GPC-SEC cihazı ile analiz yapılmıştır.

**Tablo EK2.1.** Numune Bilgileri ve Test Koşulları

Ürün Adı	-
Ürün Malzemesi	Katı
Flow rate-Solvent	<i>1 ml/dk - THF(Tetrahidrofuran)</i>
Kolon fırını sıcaklığı	35 °C
Kolon Özellikleri	LT 5000L-LT4000L-TGuard
Detektör Sıcaklığı	35 °C
Enjeksiyon hacmi	100 µL
Analiz Süresi	65 dk
Standart	Polisitren



**Şekil EK2.1.** Polimer kütle tespit cihazı

### 3. Test Sonuçları

Numuneler THF içerisinde çözüldü. GPC-SEC analizi gerçekleştirildi.

### EK3. Saflaştırma yöntemleri

#### A. İnce tabaka kromatografisi

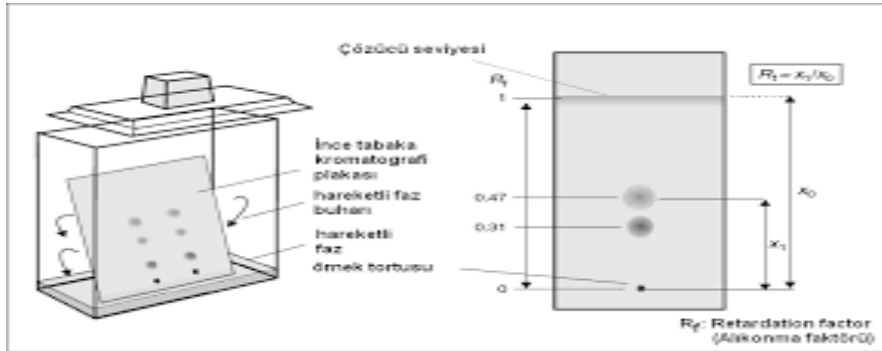
İnce tabaka kromatografisi adsorbsiyon işlemine dayanır, adsorbsiyon kromatografisi tekniğidir. Sabit faz; katı destek materyali (cam, alüminyum plak) üzerine ince bir katman olarak sıvanmış katı adsorbandır. Hareketli faz ise sıvıdır. Hareketli fazın (çözücü) sabit faz üzerindeki hareketi aşağıdan yukarıya doğrudur (ascending).

İnce tabaka kromatografi plakaları farklı büyüklükte olabilir (örneğin 20x20 cm). Adsorban kalınlığı ise 0.25-2 mm arasındadır. Plaklar kullanılmadan önce 100 °C'lik etüvde 1 saat kurutularak aktive edilir. Plaklar hazır plak olarak temin edilebildiği gibi, laboratuvar ortamında da hazırlanabilmektedir. Numune ve standart çözeltilerinin plağa uygulanışı kılcal bir cam boru vasıtasıyla yapılır. Hacim ölçen özel aparatlar yardımıyla da uygulama yapılabilir. Uygulama sırasında plağa zarar verilmemelidir, uygulama aralarında ve yürütme öncesinde uygulama noktaları iyice kurutulmalıdır. Numune uygulanan plak, çözücü sistemi ile iyice doyurulmuş süzgeç kağıdı yerleştirilebilir. İnce tabaka kromatografi tankı içerisine yerleştirilerek numunenin yürütülmesi gerçekleştirilir.

Yürütme sonrasında plak güneş ışığında, UV366 nm ve UV254 nm'de incelenir.

Gerekirse bir pulverizatör yardımıyla belirteç püskürtülür ve yine gerekirse ısı uygulanarak lekeler görünür hale getirilebilir.

İnce tabaka kromatografi yöntemi kalitatif ve kantitatif analizlerde yaygın olarak kullanılabilir. Diğer yöntemlere göre kullanım kolaylığı, ucuz olması ve önemli veriler sağlaması halen ilk sırada tercih edilen metotlardan olmasına olanak sağlamaktadır.



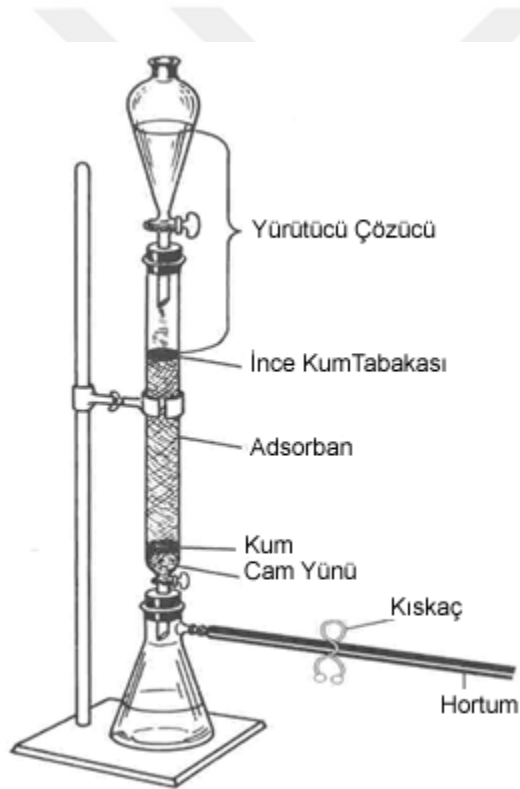
Şekil 1. İnce tabaka kromatografisi



## B- Kolon kromatografisi

Kolon kromatografisi saflaştırma işleminin başlangıcıdır ve bu konuda uygulanan ilk kromatografik yöntemler arasındadır.

Bu kromatografi tekniğinde sabit faz olarak silikajel ( $\text{SiO}_2$ ), selüloz, alüminyumoksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zeolit, kalsiyumkarbonat gibi yüzey aktif maddeler, hareketli faz olarak da organik çözücüler kullanılır. Bu yöntemle ayrımı yapılacak karışım uygun bir çözücüde çözülerek bir kolon içine doldurulmuş katı sabit fazdan geçirilir. Kolonda bileşenler sabit faz tarafından adsorblanırlar. Daha sonra ayrılacak karışımın çözüldüğü çözücü veya farklı polaritedeki çözücü veya çözücü karışımları kolondan geçirilerek bileşenler kolonun altından ayrı ayrı alınır. İşlem sonunda çözücü buharlaştırılarak madde saflaştırılır.



**Şekil 2.** Kolon kromatografisi çalışma düzeneği