

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**



**4-AMİNOBENZOİKASİT VE 4-HİDRAZİNOBENZOİKASİT'İN**  
**ALDEHİTLER İLE OLAN TEPKİMELERİNİN FTİR İLE EŞ**  
**ZAMANLI İNCELENMESİ**

**LEVENT YAŞAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Hilmi NAMLI (Tez Danışmanı)**  
**Prof. Dr. Onur TURHAN**  
**Prof. Dr. M. Sabih ÖZER**

**BALIKESİR, OCAK-2025**

## ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan **“4-Aminobenzoikasit ve 4-Hidrazinbenzoikasit’in Aldehitler ile Olan Tepkimelerinin FTIR ile Eş Zamanlı İncelenmesi”** başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Levent YAŞAR

**Bu tez çalışması BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ tarafından BAP.2014.0002 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

### 4-AMİNOBENZOİKASİT VE 4-HİDRAZİNOBENZOİKASİT'İN ALDEHİTLER İLE OLAN TEPKİMELERİNİN FTİR İLE EŞ ZAMANLI İNCELENMESİ YÜKSEK LİSANS TEZİ

LEVENT YAŞAR

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. HİLMİ NAMLI)

BALIKESİR, OCAK - 2025

Bu tez çalışmasında, 4-aminobenzoikasıit (PABA) ve 4-hidrazinobenzoikasıit'in (PHBA) çeşitli aromatik aldehitlerle gerçekleştirdiği imin oluşumu reaksiyonlarının, Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak zamana bağlı olarak eş zamanlı izlenmesi (In-Situ) hedeflenmiştir.

Reaksiyonların gerçek zamanlı izlenmesinde “background yöntemi” kullanılmıştır. Bu kapsamda, reaksiyona giren aldehit ve amin bileşenleri, ayrı ayrı etanol içerisinde çözülerek belirli konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltiler karıştırıldığında, reaksiyonun başlangıç anı FTIR cihazında “background” olarak tanımlanmıştır. Daha sonra, belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamının IR spektrumları kaydedilmiştir.

Reaksiyonlarda çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Elde edilen spektral veriler, imin oluşumunun zamana bağlı kinetik davranışını ve reaksiyon mekanizmasını anlamak amacıyla detaylı olarak analiz edilmiştir.

Bu çalışma, FTIR spektroskopisinin reaksiyon kinetiği ve mekanizmasının aydınlatılmasındaki potansiyelini göstermekte ve bu alanda literatüre önemli bir katkı sağlamayı amaçlamaktadır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** 4-Aminobenzoikasıit, 4-hidrozinobenzoikasıit, schiff bazı, FTIR-background tanımlama yöntemi

## **ABSTRACT**

### **SIMULTANEOUS INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF 4-AMINOBENZOICACID AND 4-HYDRAZINOBENZOICACID WITH ALDEHYDES USING FTIR**

**MSC THESIS**

**LEVENT YAŞAR**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: PROF.DR. HİLMİ NAMLI)**

**BALIKESİR, JANUARY - 2025**

This thesis investigates the formation of imines through the reactions of 4-aminobenzoic acid (PABA) and 4-hydrazinobenzoic acid (PHBA) with various aromatic aldehydes, monitored in real-time (In-Situ) using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The "background method" was employed to track the reactions in real time. Reactants, namely aldehydes and amines, were separately dissolved in ethanol to prepare solutions at specific concentrations. These solutions were then mixed, and the initial moment of the reaction was defined as the "background" in the FTIR instrument. Subsequently, IR spectra of the reaction medium were recorded at predetermined time intervals.

Ethanol was used as the solvent for all reactions. The spectral data obtained were thoroughly analyzed to understand the kinetic behavior and mechanism of imine formation over time.

This study demonstrates the potential of FTIR spectroscopy in elucidating reaction kinetics and mechanisms, aiming to contribute significantly to the existing literature in this field

**KEYWORDS:** 4-Aminobenzoic acid, 4-hydrazineylbenzoic acid, schiff base, FTIR-background defining method

Science Code / Codes : 20114, 20119

Page Number : 82

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Karbonil Bağının (C=O) Özellikleri .....	1
1.1.1 Karbonil Grubunun Yapısı .....	2
1.1.2 Aldehit ve Ketonların Fiziksel Özellikleri .....	3
1.1.3 Aldehit ve Ketonların Karbon-Oksijen İkili Bağına Nükleofilik Katılma.....	3
1.1.4 Bağlı Etkinlik: Ketonlara Karşı Aldehitler .....	5
1.1.5 Amonyak Türevlerinin Katılması .....	6
1.2 İmin Oluşumuna pH Etkisi .....	7
1.2.1 Dinitrofenilhidrazonlar, Semikarbazonlar ve Oksimler.....	8
1.2.2 Hidrazonlar.....	8
1.3 Aminler .....	10
1.3.1 Aminlerin Fiziksel Özellikleri.....	10
1.3.2 Aminlerin Yapısı .....	11
1.4 PABA, PHBA ve İmin Oluşumu Referansları .....	11
1.4.1 Paraaminobenzoik asit (PABA) .....	11
1.4.2 Parahidrazinobenzoik asit (PHBA).....	12
1.4.3 İmin Oluşumu Mekanizması .....	12
1.5 Reaksiyon Ortamı İzleme (Real Time İn-Situ).....	13
1.5.1 Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi .....	13
1.5.2 Kırmızı Ötesi Bölgesinde Soğurma, Titreşme Uyarısı .....	14
1.5.3 Kırmızı Ötesi Spektrumu Elde Etme ve Kalibrasyon .....	14
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>15</b>
2.1 Kullanılan Kimyasallar, Araç ve Gereçler .....	15
2.1.1 Kimyasallar .....	15
2.1.2 Araç ve Gereçler .....	15
2.2 Background Tanımlama Yöntemi .....	15
2.3 Kullanılan Background Tanımlama Yöntemi .....	19
<b>3. DENEYSEL KISIM</b> .....	<b>20</b>
3.1 Deneysel Kısımın Prosesini Oluşturma .....	20
3.1.1 Çözücü Belirleme.....	20
3.1.2 Reaksiyonun Oda Koşullarında Gerçekleşmesi .....	20
3.1.3 Deney Prosedürü .....	21
3.1.4 Deneysel Çalışma ve İncelemeler .....	22
3.1.5 Deneysel IR Spektrumu Alma Prosedürü .....	22
3.1.6 Teorik IR Spektrumu Hesaplama Yöntemi.....	23
3.2 PABA'nın Aldehitlerle Reaksiyonuna Ait FTIR ve Teorik IR Spektrumları.....	23
3.2.1 PABA ve Benzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi .....	23

3.2.1.1	PABA ve Benzaldehit'in Reaksiyon Denklemi .....	24
3.2.1.2	PABA'nın Deneysel IR Spektrumu .....	24
3.2.1.3	Benzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu .....	25
3.2.1.4	Giriş Maddelerinin Başlangıç IR Spektrumu .....	27
3.2.1.5	Background Tanımlama .....	27
3.2.1.6	Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma .....	28
3.2.1.7	PABA, Benzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu.....	30
3.2.1.8	Ürünün ve Anlık İzlenen (In-Situ) Reaksiyonun IR Spektrumlarının Karşılaştırılması.....	31
3.2.1.9	PABA'nın Teorik IR Spektrumu Alma Yöntemi.....	32
3.2.1.10	Benzaldehit'in Teorik IR Spektrumu Alma Yöntemi .....	33
3.2.1.11	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu Alma Yöntemi .....	34
3.2.1.12	Teorik IR Spektrumu ile Deneysel IR Spektrumunun Karşılaştırılması .....	35
3.2.1.13	Reaksiyon Sonucu Oluşan Ürün .....	36
3.2.2	PABA ve m-Tolualdehit Reaksiyonunun İncelenmesi .....	36
3.2.2.1	PABA ve m-Tolualdehit'in Reaksiyon Denklemi.....	36
3.2.2.2	PABA'nın Deneysel IR Spektrumu .....	37
3.2.2.3	m-Tolualdehit'in Deneysel IR Spektrumu .....	37
3.2.2.4	Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma.....	38
3.2.2.5	PABA, m-Tolualdehit ve Ürünün Alınan IR Spektrumu .....	39
3.2.2.6	PABA'nın Teorik IR Spektrumu.....	39
3.2.2.7	m-Tolualdehit'in Teorik IR Spektrumu .....	39
3.2.2.8	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu .....	40
3.2.2.9	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik .....	41
3.2.3	PABA ve 4-Metilaminobenzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi.....	42
3.2.3.1	PABA ve 4-Metilaminobenzaldehit'in Reaksiyon Denklemi.....	42
3.2.3.2	PABA'nın Deneysel IR Spektrumu .....	42
3.2.3.3	4-Metilaminobenzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu.....	43
3.2.3.4	Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma.....	43
3.2.3.5	PABA, 4-Metilaminobenzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu .....	44
3.2.3.6	PABA'nın Teorik IR Spektrumu.....	45
3.2.3.7	4-Metilaminobenzaldehit'in Teorik IR Spektrumu.....	45
3.2.3.8	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik .....	46
3.2.3.9	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu.....	47
3.2.3.10	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu .....	48
3.3	PHBA'nın Aldehitlerle Reaksiyonuna Ait FTIR ve Teorik IR Spektrumları.....	49
3.3.1	PHBA ve Benzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi .....	49
3.3.1.1	PHBA ve Benzadehit'in Reaksiyon Denklemi .....	49
3.3.1.2	PHBA'nın Deneysel IR Spektrumu .....	50
3.3.1.3	Benzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu .....	51
3.3.1.4	Giriş Maddelerinin Başlangıç IR Spektrumu .....	52
3.3.1.5	Background Tanımlama .....	52
3.3.1.6	Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma.....	53
3.3.1.7	PHBA, Benzaldehit ve Ürünün IR Spektrumları .....	55
3.3.1.8	PHBA'nın Teorik IR Spektrumu.....	55
3.3.1.9	Benzaldehit'in Teorik IR Spektrumu Alma Yöntemi .....	56
3.3.1.10	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik .....	58
3.3.1.11	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu.....	59
3.3.1.12	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu .....	59
3.3.2	PHBA ve 4-Metilaminobenzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi.....	60

3.3.2.1	PHBA ve 4-Metilaminobenzaldehit'in Reaksiyon Denklemi.....	60
3.3.2.2	PHBA'nın Deneysel IR Spektrumu .....	61
3.3.2.3	4-Metilaminobenzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu.....	61
3.3.2.4	Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma.....	61
3.3.2.5	PHBA, 4-Metilaminobenzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu .....	62
3.3.2.6	PHBA'nın Teorik IR Spektrumu.....	63
3.3.2.7	4-Metilaminobenzaldehit'in Teorik IR Spektrumu.....	63
3.3.2.8	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik .....	63
3.3.2.9	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu.....	64
3.3.2.10	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu .....	65
3.3.3	PHBA ve 3-Hidroksibenzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi .....	66
3.3.3.1	PHBA ve 3-Hidroksibenzaldehit'in Reaksiyon Denklemi.....	66
3.3.3.2	PHBA'nın Deneysel IR Spektrumu .....	66
3.3.3.3	3-Hidroksibenzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu .....	66
3.3.3.4	Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma.....	67
3.3.3.5	PHBA, 3-Hidroksibenzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu .....	68
3.3.3.6	PHBA'nın Teorik IR Spektrumu.....	69
3.3.3.7	3-Hidroksibenzaldehit'in Teorik IR Spektrumu.....	69
3.3.3.8	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik .....	70
3.3.3.9	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu.....	71
3.3.3.10	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu .....	72
3.3.4	PHBA ve 3,4-Dihidroksibenzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi .....	73
3.3.4.1	PHBA ve 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in Reaksiyon Denklemi.....	73
3.3.4.2	PHBA'nın Deneysel IR Spektrumu .....	73
3.3.4.3	3,4-Dihidroksibenzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu .....	73
3.3.4.4	Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma.....	74
3.3.4.5	PHBA, 3,4-Dihidroksibenzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu.....	75
3.3.4.6	PHBA'nın Teorik IR Spektrumu.....	76
3.3.4.7	3,4-Dihidroksibenzaldehit'in Teorik IR Spektrumu .....	76
3.3.4.8	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik .....	77
3.3.4.9	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu.....	78
3.3.4.10	Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu .....	79
<b>4.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>80</b>
4.1	Deneysel Bulguların Değerlendirilmesi.....	80
4.2	Teorik ve Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması .....	80
4.3	Sınırlamalar.....	81
4.4	Öneriler .....	82
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>83</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>85</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1.1: Karbonil grubu.....	1
Şekil 1.2: Karbonil grubunun yapısı .....	2
Şekil 1.3: Karbonil grubunun rezonans yapıları .....	2
Şekil 1.4: Karbon-Oksijen bağına nükleofilik katılma .....	3
Şekil 1.5: Düzgün dörtyüzlü molekül oluşumu.....	4
Şekil 1.6: Asidik ortamda nükleofil katılması .....	5
Şekil 1.7: Aldehit ve ketonlarda karbonil grubunun polarlığı.....	6
Şekil 1.8: İmin oluşumu .....	6
Şekil 1.9: Aldehit ve 1° aminden pH'a bağlı imin oluşumu mekanizması .....	7
Şekil 1.10: Wolff-Kischner indirgenmesi .....	8
Şekil 1.11: Kararlı azot atomunun kaybedilişi.....	9
Şekil 1.12: Aminler .....	10
Şekil 1.13: NH <sub>3</sub> molekülü .....	10
Şekil 1.14: PABA molekülü fiziksel özellikleri.....	11
Şekil 1.15: PHBA molekülü fiziksel özellikleri.....	12
Şekil 1.16: PABA ve aldehitten imin oluşumu mekanizması.....	12
Şekil 2.1: IR pik şiddetleri .....	17
Şekil 3.1: Amin ve aldehitten imin oluşumu.....	20
Şekil 3.2: PHBA, benzaldehit ve bunlardan oluşan ürüne ait IR grafiği .....	21
Şekil 3.3: PABA ve benzaldehit'in reaksiyon denklemi.....	24
Şekil 3.4: PABA'nın deneysel IR spektrumu .....	25
Şekil 3.5: Benzaldehit'in deneysel IR spektrumu .....	26
Şekil 3.6: Giriş maddelerinin IR spektrumu .....	27
Şekil 3.7: Reaksiyon başlangıcı background IR grafiği.....	28
Şekil 3.8: Reaksiyon anı IR spektrumları .....	29
Şekil 3.9: PABA, benzaldehit ve ürünün IR spektrumu .....	30
Şekil 3.10: Ürünün ve anlık izlenen reaksiyonun IR spektrumu .....	31
Şekil 3.11: PABA'nın 2D ve 3D molekül formülü.....	32
Şekil 3.12: PABA'nın teorik IR spektrumu .....	33
Şekil 3.13: Benzaldehit'in 2D ve 3D molekül formülü .....	33
Şekil 3.14: Benzaldehit'in teorik IR spektrumu.....	34
Şekil 3.15: (E)-4-((benzilidin)amino)benzoikasit .....	34
Şekil 3.16: Ürünün teorik IR grafiği .....	35
Şekil 3.17: (E)-4-((benzilidin)amino)benzoikasit molekülünün yapı formülü. ....	36
Şekil 3.18: PABA ve m-tolualdehit'in reaksiyon denklemi .....	36
Şekil 3.19: m-Tolualdehit'in IR spektrumu .....	37
Şekil 3.20: Reaksiyon anı deneysel IR spektrumu.....	38
Şekil 3.21: PABA, m-tolualdehit ve ürünün IR spektrumu .....	39
Şekil 3.22: m-Tolualdehit'in 2D ve 3D molekül formülü .....	40
Şekil 3.23: m-Tolualdehit'in teorik IR spektrumu.....	40
Şekil 3.24: Ürünün teorik IR grafiği .....	41
Şekil 3.25: (E)-4-((3-metilbenzilidin)amino)benzoikasit'in molekül formülü.....	41
Şekil 3.26: (E)-4-((3-metilbenzilidin)amino)benzoikasit molekülünün yapı formülü.....	42
Şekil 3.27: PABA ve 4-metilaminobenzaldehit'in reaksiyon denklemi .....	42
Şekil 3.28: 4-Metilaminobenzaldehit'in IR spektrumu.....	43

Şekil 3.29: PABA ve 4-metilaminobenzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları.....	44
Şekil 3.30: PABA, 4-metilaminobenzaldehit ve ürünün IR spektrumu.....	45
Şekil 3.31: 4-Metilaminobenzaldehit'in 2D ve 3D molekül formülü.....	45
Şekil 3.32: 4-Metilaminobenzaldehit'in teorik IR spektrumu.....	46
Şekil 3.33: (E)-4-((4-metilamino)benzilidin)amino)benzoikasit.....	47
Şekil 3.34: (E)-4-((4-metilamino)benzilidin)amino)benzoikasit molekülünün yapı formülü.....	47
Şekil 3.35: Ürünün IR grafiği.....	47
Şekil 3.36: Ürünün teorik IR grafiği.....	48
Şekil 3.37: PHBA ve benzaldehit'in reaksiyon denklemi.....	49
Şekil 3.38: PHBA'nın deneysel IR spektrumu.....	50
Şekil 3.39: Benzaldehit'in deneysel IR spektrumu.....	51
Şekil 3.40: PHBA ve benzaldehit'in başlangıç IR spektrumu.....	52
Şekil 3.41: Reaksiyon başlangıcı background IR grafiği.....	53
Şekil 3.42: PHBA ve benzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları.....	54
Şekil 3.43: PHBA, benzaldehit ve ürünün IR grafiği.....	55
Şekil 3.44: PHBA'nın 2D ve 3D molekül formülü.....	55
Şekil 3.45: PHBA'nın teorik IR spektrumu.....	56
Şekil 3.46: Benzaldehit'in 2D ve 3D molekül formülü.....	56
Şekil 3.47: Benzaldehit'in teorik IR spektrumu.....	57
Şekil 3.48: (E)-4-((3-metilbenzilidin)amino)benzoikasit molekül formülü.....	58
Şekil 3.49: (E)-4-((2-benzilidin)hidrazinil)benzoikasit molekülünün yapı formülü.....	58
Şekil 3.50: Ürünün IR grafiği.....	59
Şekil 3.51: Ürünün teorik IR grafiği.....	59
Şekil 3.52: PHBA ve 4-metilaminobenzaldehit'in reaksiyon denklemi.....	60
Şekil 3.53: PHBA ve 4-metilaminobenzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları.....	61
Şekil 3.54: PHBA, 4-metilaminobenzaldehit ve ürünün IR spektrumu.....	62
Şekil 3.55: (E)-4-(2-(4-metilamino)benzilidin)hidrazinil)benzoik asit.....	63
Şekil 3.56: (E)-4-(2-(4-metilamino)benzilidin)hidrazinil)benzoikasit molekülünün yapı formülü.....	63
Şekil 3.57: Ürünün IR grafiği.....	64
Şekil 3.58: Ürünün teorik IR grafiği.....	65
Şekil 3.59: PHBA ve 3-hidroksibenzaldehit'in reaksiyon denklemi.....	66
Şekil 3.60: 3-Hidroksibenzaldehit'in IR spektrumu.....	67
Şekil 3.61: PHBA ve 3-hidroksibenzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları.....	67
Şekil 3.62: PHBA, 3-hidroksibenzaldehit ve ürünün IR spektrumu.....	68
Şekil 3.63: 3-Hidroksibenzaldehit'in 2D ve 3D molekül formülü.....	69
Şekil 3.64: 3-Hidroksibenzaldehit'in teorik IR spektrumu.....	69
Şekil 3.65: (E)-4-(2(3-hidroksibenzilidin)hidrazinil)benzoikasit.....	70
Şekil 3.66: (E)-4-(2(3-hidroksibenzilidin)hidrazinil)benzoikasit molekülünün yapı formülü.....	71
Şekil 3.67: Ürünün IR grafiği.....	71
Şekil 3.68: Ürünün teorik IR grafiği.....	72
Şekil 3.69: PHBA ve 3,4-dihidroksibenzaldehit'in reaksiyon denklemi.....	73
Şekil 3.70: 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in IR spektrumu.....	74
Şekil 3.71: PHBA ve 3,4-dihidroksibenzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları.....	74
Şekil 3.72: PHBA, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve ürünün IR spektrumu.....	75
Şekil 3.73: 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in 2D ve 3D molekül formülü.....	76
Şekil 3.74: 3,4-dihidroksibenzaldehit'in teorik IR spektrumu.....	77
Şekil 3.75: (E)-4-(2(3,4-dihidroksibenzilidin)hidrazinil)benzoikasit.....	77

<b>Şekil 3.76:</b> (E)-4-(2(3,4-dihidroksibenzilidin)hidrazinil)benzoikasit molekülünün yapı formülü. ....	78
<b>Şekil 3.77:</b> Ürünün IR grafiği.....	78
<b>Şekil 3.78:</b> Ürünün teorik IR grafiği .....	79

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	15
<b>Tablo 2.2:</b> Çalışmada kullanılan araç ve gereçler.....	15
<b>Tablo 2.3:</b> Bazı fonksiyonel gruplara ait gerilme ve eğilme titreşimleri tablosu .....	17
<b>Tablo 3.1:</b> Benzaldehit, PHBA ve ürüne ait IR frekansları .....	22
<b>Tablo 3.2:</b> PABA'nın deneysel IR spektrum frekansları.....	25
<b>Tablo 3.3:</b> Benzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları .....	26
<b>Tablo 3.4:</b> Giriş maddelerinin IR spektrum frekansları.....	27
<b>Tablo 3.5:</b> Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları .....	29
<b>Tablo 3.6:</b> PABA, benzaldehit ve ürünün deneysel IR spektrum frekansları.....	30
<b>Tablo 3.7:</b> Ürünün IR spektrum frekansları.....	31
<b>Tablo 3.8:</b> PABA'nın teorik IR spektrum frekansları .....	33
<b>Tablo 3.9:</b> Benzaldehit'in teorik IR spektrum frekansları .....	34
<b>Tablo 3.10:</b> Ürünün teorik IR spektrum frekansları .....	35
<b>Tablo 3.11:</b> m-Tolualdehit'in deneysel IR spektrum frekansları.....	38
<b>Tablo 3.12:</b> Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları .....	38
<b>Tablo 3.13:</b> PABA, m-tolualdehit ve ürünün deneysel IR spektrum frekansları.....	39
<b>Tablo 3.14:</b> m-Tolualdehit'in teorik IR spektrum frekansları .....	40
<b>Tablo 3.15:</b> Ürünün teorik IR spektrum frekansları .....	41
<b>Tablo 3.16:</b> 4-Metilaminobenzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları .....	43
<b>Tablo 3.17:</b> Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları .....	44
<b>Tablo 3.18:</b> PABA, 4-metilaminobenzaldehit ve ürünün deneysel IR spektrum frekansları .....	45
<b>Tablo 3.19:</b> 4-Metilaminobenzaldehit'in teorik IR spektrum frekansları.....	46
<b>Tablo 3.20:</b> Ürünün IR spektrum frekansları.....	48
<b>Tablo 3.21:</b> Ürünün teorik IR spektrum frekansları .....	48
<b>Tablo 3.22:</b> PHBA'nın deneysel IR spektrum frekansları.....	50
<b>Tablo 3.23:</b> Benzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları .....	51
<b>Tablo 3.24:</b> PHBA ve benzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları .....	52
<b>Tablo 3.25:</b> Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları .....	54
<b>Tablo 3.26:</b> PHBA'nın teorik IR spektrum frekansları .....	56
<b>Tablo 3.27:</b> Benzaldehit'in teorik IR spektrum frekansları .....	57
<b>Tablo 3.28:</b> Ürünün IR spektrum frekansları.....	59
<b>Tablo 3.29:</b> Ürünün teorik IR spektrum frekansları .....	60
<b>Tablo 3.30:</b> Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları .....	62
<b>Tablo 3.31:</b> PHBA, 4-metilaminobenzaldehit ve ürünün IR spektrum frekansları .....	62
<b>Tablo 3.32:</b> Ürünün IR spektrum frekansları.....	64
<b>Tablo 3.33:</b> Ürünün teorik IR spektrum frekansları .....	65
<b>Tablo 3.34:</b> 3-Hidroksibenzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları .....	67
<b>Tablo 3.35:</b> Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları .....	68
<b>Tablo 3.36:</b> PHBA, 3-hidroksibenzaldehit ve ürünün IR spektrum frekansları .....	69
<b>Tablo 3.37:</b> 3-Hidroksibenzaldehit'in teorik IR spektrum frekansları .....	70
<b>Tablo 3.38:</b> Ürünün IR spektrum frekansları.....	72
<b>Tablo 3.39:</b> Ürünün teorik IR spektrum frekansları .....	72
<b>Tablo 3.40:</b> 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları.....	74
<b>Tablo 3.41:</b> Reaksiyonun anlık deneysel IR spektrum frekansları .....	75

<b>Tablo 3.42:</b> PHBA, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve ürünün IR spektrum frekansları .....	76
<b>Tablo 3.43:</b> 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in teorik IR spektrum frekansları .....	77
<b>Tablo 3.44:</b> Ürünün IR spektrum frekansları.....	79
<b>Tablo 3.45:</b> Ürünün teorik IR spektrum frekansları .....	79

## KISALTMALAR LİSTESİ

- Et-OH** : Etanol  
**FT-IR** : Fourier Transform İnfrared  
**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital)  
**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital)  
**Me-OH** : Metanol  
**PABA** : Para-aminobenzoikasit  
**PHBA** : Para-hidrozinobenzoikasit  
**TLC** : Thin Layer Cromatography (İnce tabaka kromatografisi)  
**%T** : Yüzde Transmitans

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada aromatik aminlerle, aromatik aldehitlerin imin bağı oluşturan reaksiyonları anlık olarak incelenmiş, oluşan bileşiklere ait molekül yapısı ortaya konulmuştur.

Uzun süren tez çalışmamda her an yanımda olan tez danışmanım değerli hocam, Prof. Dr. Hilmi NAMLI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarında yardımını esirgemeyen Prof. Dr. Onur TURHAN'a, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Kimya Bölümünden, Prof. Dr. Murat ATEŞ'e ve Doç. Dr. Nesimi ULUDAĞ'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Hep yanımda olan, beni isteklendiren ve desteğini sürekli hissettiğim sevgili eşim Şebnem ATACAN YAŞAR'a teşekkür ederim.

Balıkesir, 2025

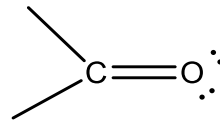
Levent YAŞAR

# 1. GİRİŞ

Karbonil bileşikleri, organik kimya alanında önemli bir yere sahiptir. Bu bileşiklerin birincil aminlerle reaksiyonu sonucunda imin ya da azometin adı verilen yapılar oluşur. "Schiff bazı" terimi, genellikle imin veya azometin bağı ( $-C=N-$ ) ile ilişkilendirilir. Bu fonksiyonel grup, Schiff bazlarına bazik özellikler kazandırmaktadır. Schiff bazlarının en dikkat çekici biyolojik aktivitesi, aminoasit biyosentezindeki rolleriyle ilişkilidir. Eser elementlerle oluşturdukları şelat yapılar, biyolojik aktivitelerinin temelini oluşturmaktadır [1]. Bu özellikleri sayesinde oldukça geniş bir farmakolojik aktivite spektrumuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca Schiff bazları, kataliz, malzeme bilimi, supramoleküler kimya, ayırma ve kapsülleme süreçleri ile biyomedikal uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Olağanüstü özellikleri ve yapıları incelendiğinde, biyokimya açısından da kritik bir öneme sahip oldukları görülmektedir [2]. Schiff bazları, son derece kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmaları ve yaygın çözücülerde iyi çözünürlük göstermeleri nedeniyle ligand olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Schiff baz-metalleri, biyolojik sistemlerde iki dişli veya dört dişli ligandlar olarak hareket eden koordineli metal iyonlarına bağlanma kapasiteleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu bileşikler, yapılarına ve çeşitli biyolojik faaliyetlerdeki davranışlarına dair önemli bilgiler sunmaktadır [3].

## 1.1 Karbonil Bağının (C=O) Özellikleri

Aldehitler ve ketonlar, ortak bir fonksiyonel grup olan karbonil (C=O) grubu içerir. Formaldehit ( $CH_2O$ ) olarak bilinen en basit aldehitte, karbonil karbon atomu iki hidrojen atomuna bağlanmıştır. Diğer tüm aldehitlerde ise karbonil karbon atomu bir hidrojen atomuna ve bir karbon atomuna bağlıdır. Yoğunlaştırılmış yapısal formüllerde aldehit grubu, karbon-oksijen çift bağına gösterecek şekilde genellikle  $CH=O$  veya alternatif olarak  $-CHO$  biçiminde yazılır. Ketonlarda karbonil karbon atomu iki karbon atomuna bağlanmıştır [4].

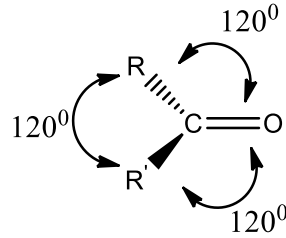


Şekil 1.1: Karbonil grubu

Hem aldehitlerde hem de ketonlarda, karbonil karbon atomunun çevresindeki gruplar düzlem üçgen yapıdadır. Bu durum karbon atomunun  $sp^2$  melezleşmesi sonucudur.

### 1.1.1 Karbonil Grubunun Yapısı

Karbonil karbon atomu  $sp^2$  melezleşmiş durumdadır. Bu melezleşme, karbonil karbonuna bağlı üç grubun aynı düzlem üzerinde yer almasını sağlar. Sonuç olarak, bağlar arasındaki açılar, düzlem üçgen geometriye uygun olarak yaklaşık  $120^\circ$  olarak gözlemlenir. Bu düzen, karbonil grubunun hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini belirler.



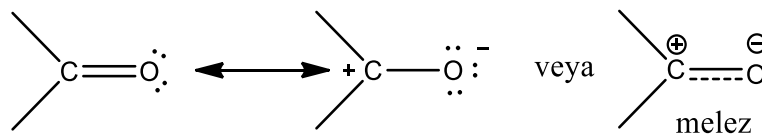
Şekil 1.2: Karbonil grubunun yapısı

Karbon-oksijen çift bağı, bir sigma ( $\sigma$ ) bağı ve bir pi ( $\pi$ ) bağı olmak üzere toplam dört elektron içerir.  $\sigma$  bağı, karbon ve oksijen atomlarının hibritleşmiş orbitalleri aracılığıyla oluşurken,  $\pi$  bağı, karbonun p orbitalinin oksijenin p orbitaliyle lateral örtüşmesinden meydana gelir.  $\pi$  bağındaki elektronlar, bağ düzleminin hem üstünde hem de altında yer alarak orbital loblarını doldurur. Oksijen atomunun karbon atomundan daha elektronegatif olması hem  $\sigma$  bağı hem de  $\pi$  bağı elektronlarını kendisine doğru güçlü bir şekilde çekmesine neden olur. Bu durum, karbonil grubunun belirgin şekilde polarlanmasına yol açar. Sonuç olarak, karbon atomu kısmi pozitif ( $\delta^+$ ), oksijen atomu ise kısmi negatif ( $\delta^-$ ) bir yük taşır. Karbonil grubunun bu elektron yoğunluğu dağılımı, aşağıdaki rezonans yapıları ile gösterilebilir:

Rezonans yapıları:

1.  $C=O$  (karbon ve oksijen arasındaki çift bağı)
2.  $C^+-O^-$  (oksijenin negatif yük taşıdığı yapı)

Bu polarizasyon, karbonil grubunun reaktivitesini ve kimyasal davranışını belirler [5].



Şekil 1.3: Karbonil grubunun rezonans yapıları

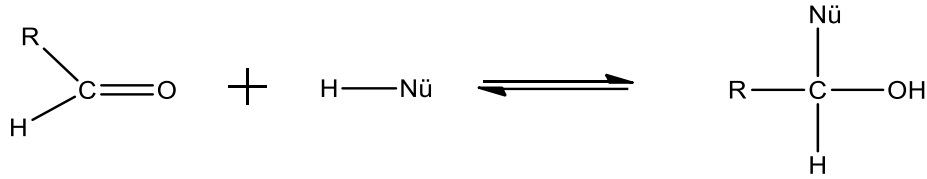
### 1.1.2 Aldehit ve Ketonların Fiziksel Özellikleri

Karbonil grubu, polar bir grup olup, bu özelliği nedeniyle aldehit ve ketonlar aynı molekül kütlelerine sahip hidrokarbonlara kıyasla daha yüksek kaynama noktalarına sahiptir. Ancak, aldehit ve keton molekülleri arasında güçlü hidrojen bağları oluşmadığından, bu bileşiklerin kaynama noktaları, yapısal olarak karşılık gelen alkollerin kaynama noktalarından daha düşüktür.

Karbonil grubundaki oksijen atomu, aldehit ve ketonların su molekülleri ile güçlü hidrojen bağları oluşturmasına olanak tanır. Bu nedenle, düşük molekül ağırlığına sahip aldehit ve ketonlar suda önemli ölçüde çözünürlük gösterir. Özellikle, aseton ve asetaldehit suda her oranda çözünme özelliğine sahiptir [6].

### 1.1.3 Aldehit ve Ketonların Karbon-Oksijen İkili Bağına Nükleofilik Katılma

Aldehit ve ketonların en karakteristik tepkimesi karbon oksijen ikili bağına nükleofilik katılmadır.

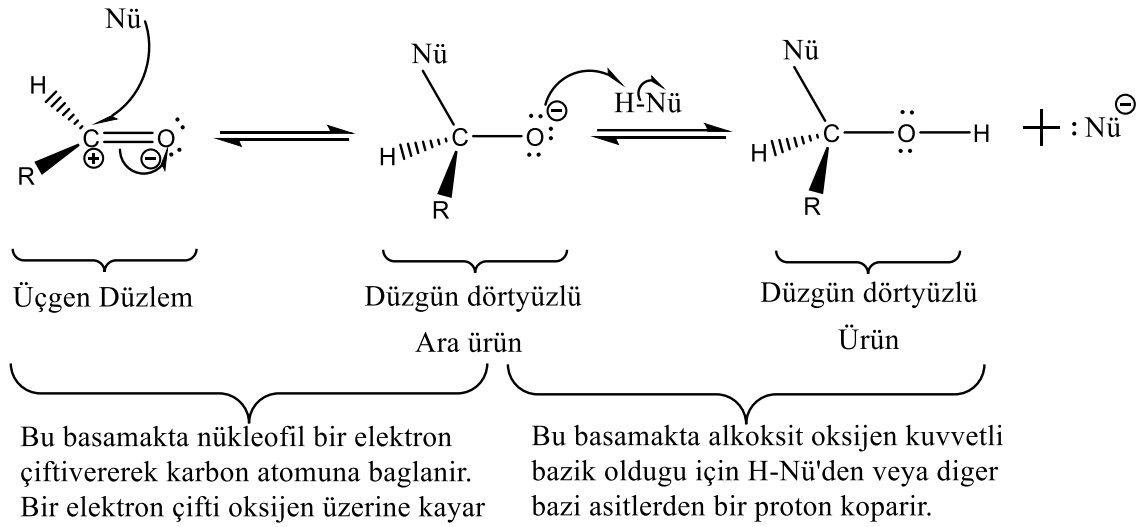


Şekil 1.4: Karbon-Oksijen bağına nükleofilik katılma

Karbonil karbon atomunun çevresindeki grupların trigonal düzlem ( $sp^2$  hibritleşmesi) düzenlenmesi, bu karbonun yukarıdan veya aşağıdan gerçekleşebilecek nükleofilik ataklara karşı daha açık olmasını sağlar. Karbonil karbonundaki kısmi pozitif yük (elektrofilik karakter), özellikle bir nükleofilin saldırısına karşı duyarlılığı artırır. Öte yandan, karbonil oksijen atomundaki kısmi negatif yük, nükleofilik katılma reaksiyonlarının asit katalizörler eşliğinde daha kolay gerçekleşebileceğini ifade eder.

Bu bağlamda, karbon-oksijen çift bağında nükleofilik katılma mekanizması genellikle iki temel yol izler ya doğrudan bir nükleofilik saldırı ya da asit katalizli bir aktivasyonla reaksiyon hızlandırılarak gerçekleşir.

a.Reaktif kuvvetli nükleofil (Nü) olduğunda, katılma, üçgen düzlemsel aldehit veya ketonu düzgün dörtyüzlü ürüne dönüştürerek gerçekleşir:



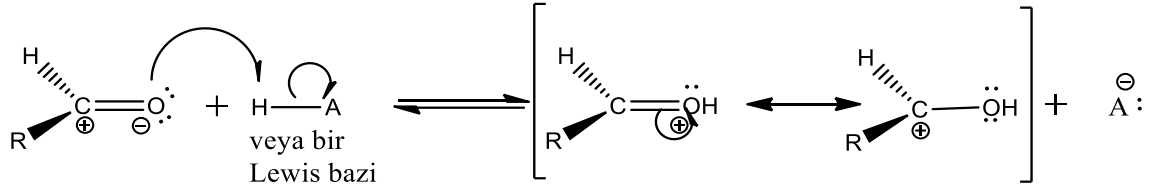
**Şekil 1.5:** Düzgün dörtyüzlü molekül oluşumu

Nükleofilik katılma reaksiyonlarında, nükleofil, sahip olduğu elektron çiftlerini karbonil karbon atomuyla bir sigma bağı oluşturmak için kullanır. Bu sırada, karbon-oksijen çift bağındaki ( $\pi$  bağındaki) elektronlar karbonil oksijenine kayar ve karbon atomunun hibritleşme durumu  $sp^2$ 'den  $sp^3$ 'e dönüşür. Bu adımın temel önemi, karbonil oksijen atomunun, karbon-oksijen çift bağındaki elektron çiftini üzerine çekebilme kabiliyetidir.

Reaksiyonun ikinci aşamasında, oksijen atomu bir proton ( $H^+$ ) alır. Bu durum, oksijenin artan bazik karakterinden kaynaklanır; çünkü bu aşamada oksijen tam bir negatif yük taşır ve alkoksit iyonu formundadır. Proton transferiyle, oksijen atomu nötralize olur ve daha kararlı bir yapı elde edilir.

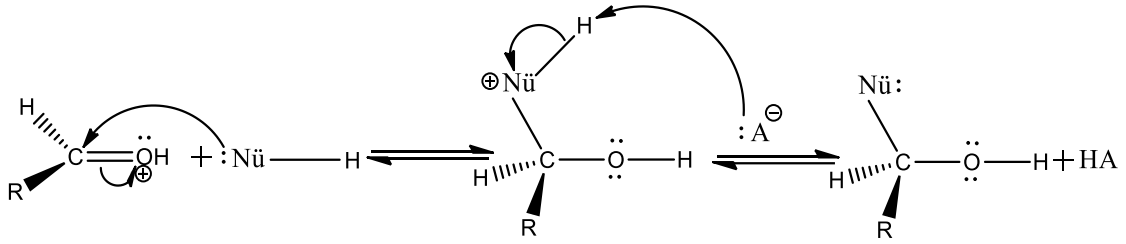
b. Karbon oksijen ikili bağına nükleofilik katılmaları yürüten ikinci mekanizma asit katalizli bir mekanizmadır.

## I. Basamak:



Bu aşamada, karbonil oksijen atomu, bir protonu (H<sup>+</sup>) asitten alarak veya bir Lewis asidi ile etkileşime girerek bir oksonyum katyonu oluşturur. Oluşan oksonyum katyonundaki karbon atomu, başlangıçta bulunan aldehitin karbonil karbonuna kıyasla nükleofilik saldırılara karşı çok daha hassastır. Bu durum, oksonyum katyonunun yapısal özelliklerinden kaynaklanan artmış elektrofilik karakter ile ilişkilidir.

## II. Basamak:



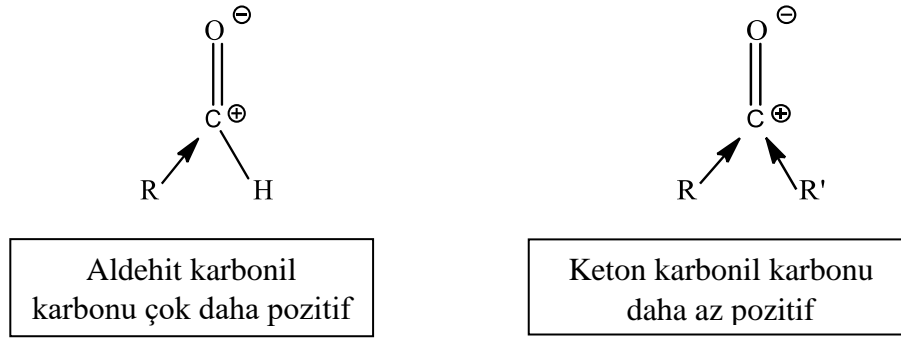
Şekil 1.6: Asidik ortamda nükleofil katılması

Bu iki basamağın ilkinde oksonyum katyonu, nükleofilin elektron çiftini üzerine alıp ikinci basamakta ise bir baz, pozitif yüklü atomdan bir proton uzaklaştırır ve asit tekrar açığa çıkar. Bu mekanizma, karbonil bileşiği zayıf nükleofiller varlığında kuvvetli asitlerle etkinleştirildiğinde işler.

### 1.1.4 Bağlı Etkinlik: Ketonlara Karşı Aldehitler

Genel olarak, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarında aldehitler, ketonlara kıyasla daha reaktiftir. Bu farklılık hem sterik hem de elektronik etkilerden kaynaklanmaktadır. Aldehitlerin yapısında, gruplardan birinin küçük bir hidrojen atomu olması, nükleofilik saldırı sonucu oluşacak tetrahedral ara ürünün merkez karbon atomunun daha az sterik engelle karşılaşmasını sağlar ve bu durum ürünün daha kararlı hale gelmesine yol açar. Bu nedenle, reaksiyon dengesi ürün oluşumu yönünde kayar.

Elektronik açıdan ise aldehitler, ketonlardan daha reaktiftir. Bunun nedeni, aldehitlerde karbonil karbon atomunun yalnızca bir elektron verici alkil grubu içermesidir. Bu alkil grubu, karbonil karbonundaki kısmi pozitif yükü yalnızca kısmen stabilize eder, bu da karbonil karbonunu daha elektrofilik hale getirir. Ketonlarda ise iki elektron verici alkil grubunun bulunması, karbonil karbonunun pozitif yükünü daha fazla nötralize eder ve reaktivitesini azaltır.

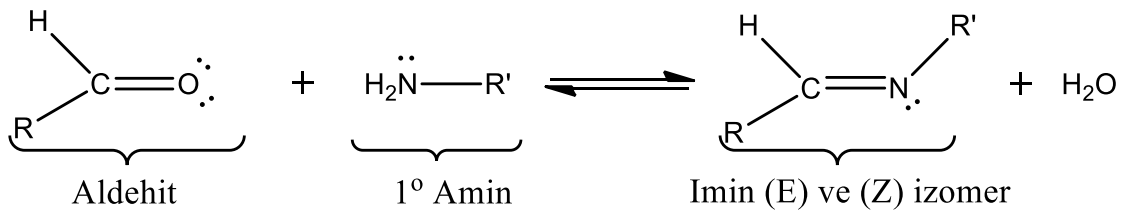


**Şekil 1.7:** Aldehit ve ketonlarda karbonil grubunun polarlığı

Bu açıdan bile elektron çeken gruplar (Ör: -CF<sub>3</sub>, -CCl<sub>3</sub> gibi) karbonil karbonunun daha pozitif olmasına neden olur [7].

### 1.1.5 Amonyak Türevlerinin Katılması

Aldehitler ve ketonlar, birincil aminlerle (R-NH<sub>2</sub>) reaksiyona girerek iminler (RCH=NR veya R<sub>2</sub>C=NR) olarak adlandırılan, karbon-azot çift bağımlı içeren bileşikler oluşturur. Bu reaksiyon genellikle asit katalizör eşliğinde gerçekleştirilir. Oluşan imin ürünleri, (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı şeklinde bulunabilir. İmin oluşumu, karbonil grubunun nükleofilik amin saldırısına uğraması ve ardından suyun uzaklaşmasıyla sonuçlanan bir kondensasyon reaksiyonu olarak tanımlanır.

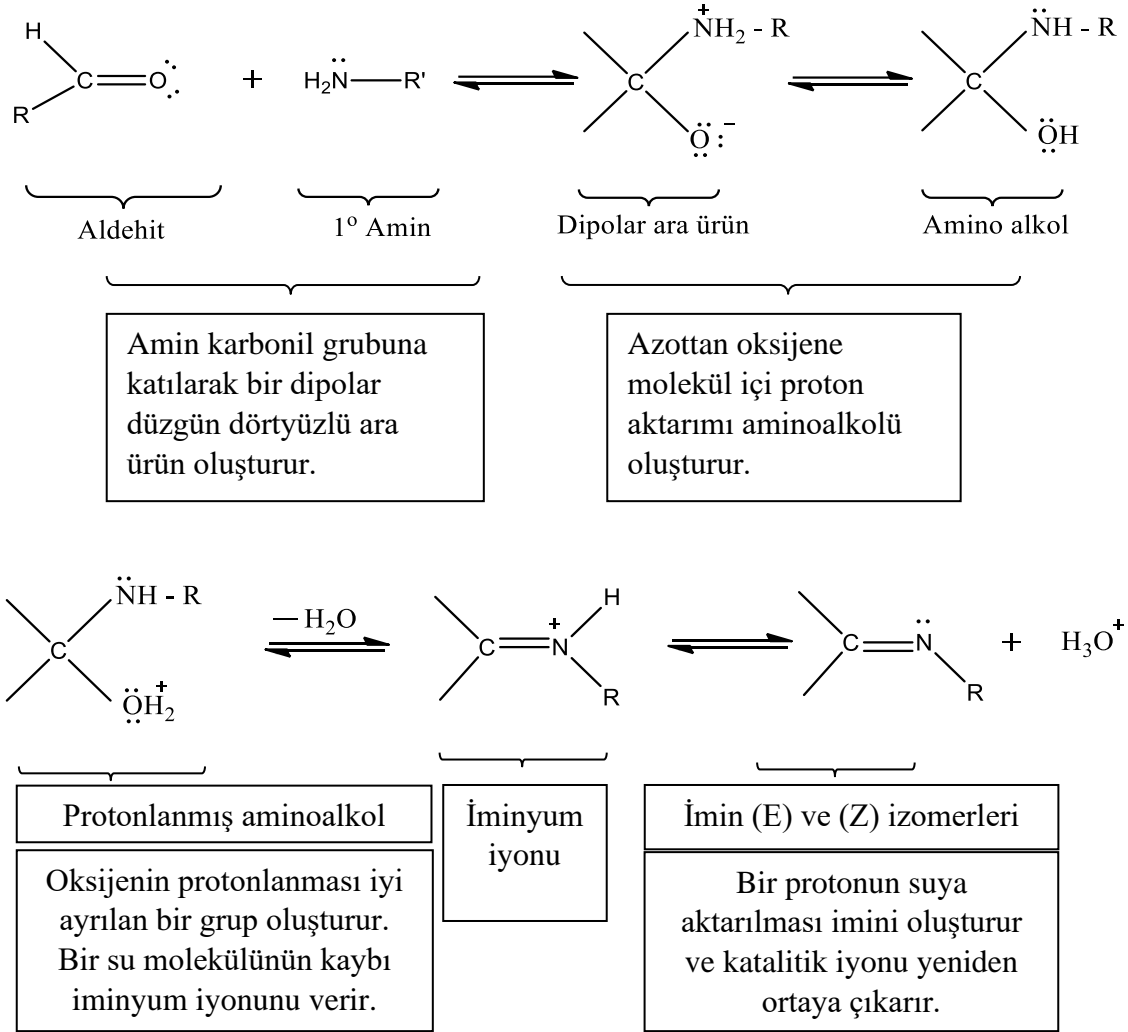


**Şekil 1.8:** İmin oluşumu

İmin oluşumu düşük ve yüksek pH'de yavaştır. pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir.

Reaksiyonda önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH) iyi bir ayrılan gruba (-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) çevirir.

## 1.2 İmin Oluşumuna pH Etkisi



**Şekil 1.9:** Aldehit ve 1° aminden pH'a bağlı imin oluşumu mekanizması

Hidronyum iyonu derişiminin çok yüksek olduğu durumlarda, imin oluşumu reaksiyonu daha yavaş gerçekleşir. Bunun nedeni, aminin büyük oranda protonlanarak nükleofilik özelliklerini kaybetmesi ve bu durumun reaksiyonun ilk aşamasında gerekli olan serbest nükleofil derişimini azaltmasıdır. Öte yandan, hidronyum iyonu derişimi çok düşük olduğunda da reaksiyon hızı düşer. Bu durum, protonlanmış amino alkol ara ürününün

derişiminin azalmasından kaynaklanır. Bu nedenle, imin oluşumu için en uygun pH aralığı genellikle pH 4 ile pH 5 arasındadır. İmin oluşumu, birçok biyokimyasal reaksiyonda da kritik bir rol oynar. Enzimler, aldehit veya keton içeren substratlarla reaksiyona girdiklerinde  $-NH_2$  gruplarını kullanarak imin bağları oluşturur. Bu süreç, imin bağlarının oluşumu sırasında gerçekleşen tepkimelerin bir aşaması olarak biyolojik sistemlerde önemli bir yer tutar [8].

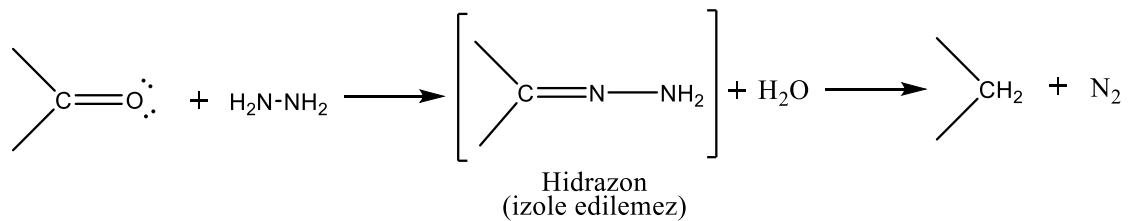
Hidroksilamin ( $NH_2OH$ ), hidrazin ( $NH_2 - NH_2$ ) ve semikarbazit ( $NH_2NHCONH_2$ ) gibi bileşiklerin iminleri aldehit ve ketonların türevleri olarak kullanım alanı bulurlar.

### 1.2.1 Dinitrofenilhidrazonlar, Semikarbazonlar ve Oksimler

Aldehit ve ketonların 2,4 dinitrofenilhidrazin, semikarbazit ve hidroksilamin ile olan tepkimelerinin ürünleri çoğu zaman bilinmeyen aldehit ve ketonların tanınması için kullanılır. Bu bileşikler genellikle nispeten çözünmeyen katılardır. Keskin tipik erime noktasına sahiptirler. Bilinmeyen bir bileşiğin türevinin erime noktası ile kimya kaynaklarındaki bilinen bir türevin erime noktasının karşılaştırılması bilinmeyen bileşiğin tanınması için delil sağlayabilir. Spektroskopik yöntemler (IR, NMR, MS) bilinmeyen bileşiklerin tanınmasında kullanılır.

### 1.2.2 Hidrazonlar

Hidrazonlar, aldehit ve ketonların tanımlanmasında zaman zaman kullanılmaktadır. Ancak, 2,4-dinitrofenilhidrazonlara kıyasla, basit hidrazonlar genellikle daha düşük erime noktalarına sahiptir. Bunun yanı sıra, hidrazonlar, Wolff-Kishner indirgenmesi olarak bilinen bir yöntemin temelini oluşturur. Bu yöntem, aldehit ve ketonlardaki karbonil gruplarını  $-CH_2-$  gruplarına indirgeyerek bunların tamamen doymuş hidrokarbonlara dönüştürülmesini sağlar. Wolff-Kishner indirgenmesi, sert reaksiyon koşullarına dayanıklı bileşiklerin dönüştürülmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

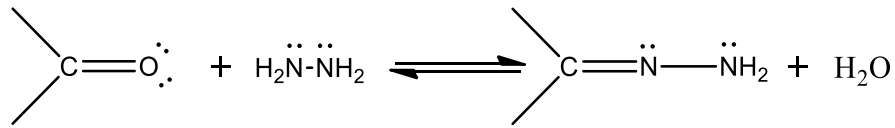


Şekil 1.10: Wolff-Kischner indirgenmesi

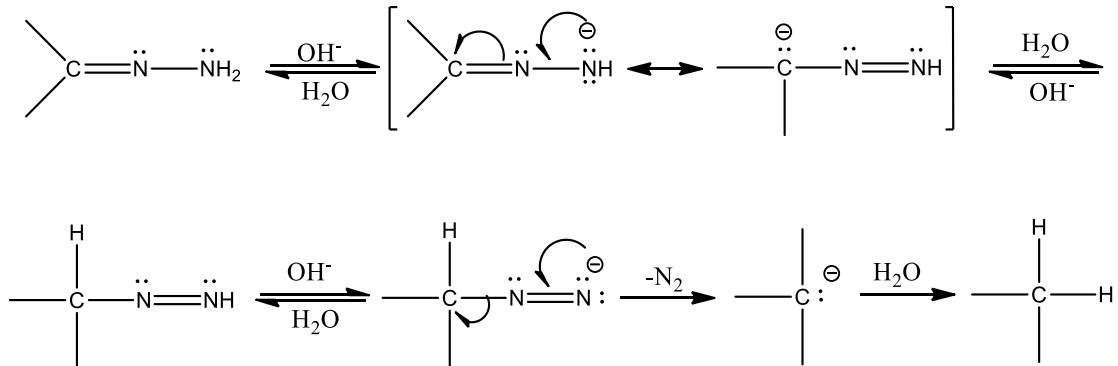
Wolff–Kishner indirgenmesi, dimetil sülfoksit (DMSO) çözücü olarak kullanıldığında çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Bu, indirgeme reaksiyonunun termal olarak daha az zorlu koşullarda uygulanabilmesini sağlar ve reaksiyon verimliliğini artırabilir.

Wolff–Kishner indirgenmesi, Clemmensen indirgenmesi ve tiyoasetallerin indirgenmesi gibi diğer yöntemlerle tamamlayıcı bir rol oynar. Bu üç reaksiyonun ortak noktası, karbonil (C=O) grubunu metilen (–CH<sub>2</sub>–) grubuna dönüştürmeleridir. Ancak, her bir yöntem farklı reaksiyon koşullarına ve substrat özelliklerine uygun olarak seçilir. Örneğin, Wolff–Kishner indirgenmesi bazik koşullarda çalışırken, Clemmensen indirgenmesi asidik ortam gerektirir. Bu farklılıklar, reaksiyonun substrata bağlı seçiciliğini mümkün kılar. Clemmensen indirgenmesi kuvvetli asidik ortamda gerçekleşir ve bazlara duyarlı bileşikler için kullanılabilir. Wolff – Kishner indirgenmesi kuvvetli bazik çözeltilerde yapılır ve asitlere duyarlı bileşikler için kullanılabilir. Wolff – Kishner indirgenmesinin ilk basamağı hidrazon oluşumudur. Daha sonra kuvvetli baz, hidrazonun CH – N = NH yapılı yeni bir türeve tautomerleşmesine yol açar. Bu türev sonra azot molekülünün baz katalizli ayrılmasına uğrar. Özellikle kararlı azot molekülünün kaybedilişi tepkime için bir itici güç sağlar [9].

#### 1. Basamak: Hidrazon oluşumu



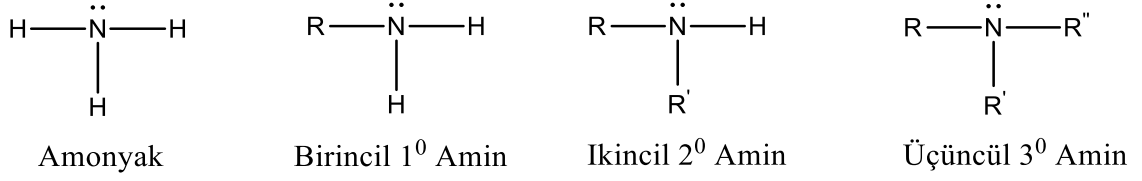
#### 2. Basamak: Baz katalizli tautomerleşme ve azot molekülünün ayrılması



**Şekil 1.11:** Kararlı azot atomunun kaybedilişi

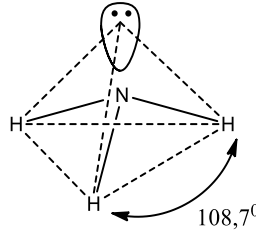
### 1.3 Aminler

Aminler; amonyağın organik türevleri olarak düşünülebilir.



Şekil 1.12: Aminler

Aminler, üçgen piramit şeklindeki geometrileriyle amonyağa benzerlik gösterirler. Trimetil aminde bulunan C – N – C bağ açıları, metanın H – C – H bağ açılarına yakın bir değere sahip olup, 108,7° olarak ölçülmüştür. Bu bağlamda, aminlerdeki azot atomunun sp<sup>3</sup> hibritleşmesi yaptığı kabul edilmektedir. Bu hibritleşme sonucunda, azot atomunun ortaklanmamış elektron çifti bir sp<sup>3</sup> orbitalinde yer alır ve bu orbital, oldukça geniş bir alana yayılmaktadır [10].



Şekil 1.13: NH<sub>3</sub> molekülü

#### 1.3.1 Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Aminler, orta derecede polar bileşiklerdir. Kaynama noktaları, benzer molekül kütlesine sahip alkanlardan daha yüksek, alkollerden ise daha düşüktür. Birincil ve ikincil amin molekülleri, hem birbirleriyle hem de suyla güçlü hidrojen bağları oluşturabilirler. Öte yandan, üçüncül amin molekülleri kendi aralarında hidrojen bağları oluşturamazlar, ancak su veya diğer hidroksilli çözücülerle hidrojen bağları kurabilirler. Bu özellik, üçüncül aminlerin, benzer molekül kütlesine sahip birincil ve ikincil aminlerden daha düşük sıcaklıklarda kaynamalarına yol açar. Küçük molekül kütleli tüm aminler, su içinde yüksek çözünürlük gösterirler.

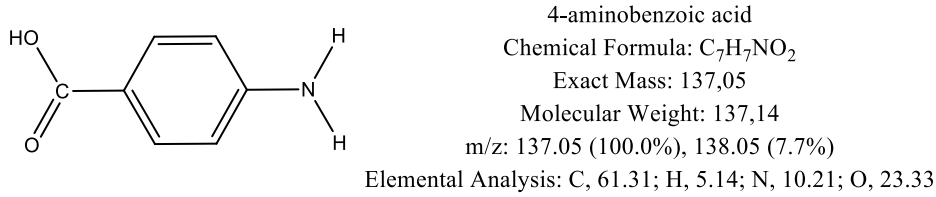
### 1.3.2 Aminlerin Yapısı

Birçok amin, amonyağa benzer şekilde, azot atomunun  $sp^3$  hibritleşmesi yaptığı bir yapıya sahiptir. Üç alkil grubu (veya hidrojen atomları), düzgün bir dörtyüzlü formunun üç köşesine bağlanır; dördüncü  $sp^3$  orbitalinde ise ortaklanmamış bir elektron çifti bulunur. Bu yapı, azot atomuna bağlı atomların konumları göz önünde bulundurularak, üçgen piramit şeklinde tanımlanır. Ancak, ortaklanmamış elektron çifti, bir grup gibi kabul edilerek, amin molekülünün geometrisi düzgün dörtyüzlü olarak düşünülebilir. Trimetilamin'in Van der Walls yüzeyine ait elektrostatik potansiyel haritası, azot atomundaki bağ yapmamış elektronların negatif yük dağılımını görselleştirir [11].

### 1.4 PABA, PHBA ve İmin Oluşumu Referansları

Bu bölümde para-aminobenzoik asit ve para-hidrazinobenzoik asitin genel özellikleri ile imin oluşumu mekanizması incelenmiştir.

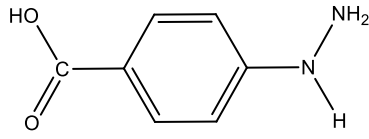
#### 1.4.1 Paraaminobenzoik asit (PABA)



**Şekil 1.14:** PABA molekülü fiziksel özellikleri

PABA veya 4-aminobenzoik asit, kozmetik ürünlerde kullanılabilecek izin verilen UV filtreleri listesinde Ek VII bölüm 1 no. bitmiş kozmetik ürünlerde izin verilen maksimum konsantrasyon %5'tir. SCCP (kısa zincirli klorlu parafinler) tarafından başka hiçbir sınırlama ve gereklilik veya kullanım şartları ve uyarıları gerekli değildir [12].

## 1.4.2 Parahidrazinobenzoikası (PHBA)

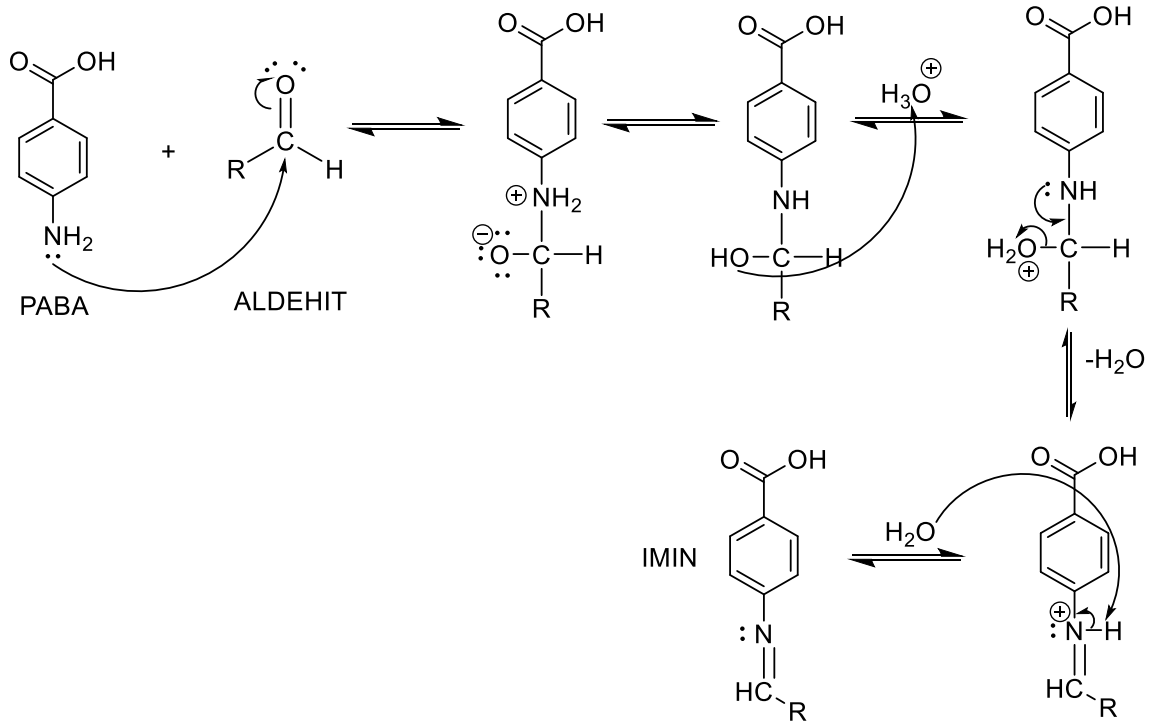


4-hydrazinylbenzoic acid  
Chemical Formula:  $C_7H_8N_2O_2$   
Exact Mass: 152,06  
Molecular Weight: 152,15  
m/z: 152.06 (100.0%), 153.06 (8.5%)  
Elemental Analysis: C, 55.26; H, 5.30; N, 18.41; O, 21.03

Şekil 1.15: PHBA molekülü fiziksel özellikleri

4-hidrazinobenzoikası, Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) ile kendiliğinden ve endotermik kompleks oluşturmaktadır. Oluşturduğu ligandların ve bakır komplekslerinin elektriksel iletkenliği ölçülmüş ve ligandların yarı iletken davranışa sahip olduğu sunulmuştur [13].

## 1.4.3 İmin Oluşumu Mekanizması



Şekil 1.16: PABA ve aldehitten imin oluşumu mekanizması

## 1.5 Reaksiyon Ortamı İzleme (Real Time İn-Situ)

Son gelişmeler, bilim adamına FT-IR ve Raman spektroskopisi ile reaksiyonu yerinde izleyebilme imkânı verdi. FT tekniklerinden dolayı bilim adamının sıvı veya gaz fazındaki spektrumları farklı sıcaklıklarda ardarda almasını sağlayan bir spektrum elde etmek oldukça pratiktir [14]. Sıvı hücresi ölçümleri, reaksiyonun tüm aşamalarının gözlemlenmesi için de yapılabilir. IR spektrumundaki yorumlamanın asıl problemi yöntemin kendisinden kaynaklanmaktadır.

Reaktif ve çözücüye bağlı pikleri gidermek için bir background tanımlamak, FTIR ölçümleri için vazgeçilmez bir gerekliliktir. Background, katı numuneler için potasyum bromür (KBr) diski veya sıvı hücreler için saf çözücü olabilir. Karışık çözücüler söz konusu olduğunda, çözücü karışımı background olarak tanımlanabilir. Bu tezde hem reaktif hem de çözücüden oluşan ortamda “background” tanımlanmaya çalışılmıştır. Reaktif ve çözücü nedeniyle absorpsiyonları ortadan kaldırdığımızda, sadece ürün ve ara maddelerden dolayı FT-IR pikleri içeren net spektrum elde edilir. Böyle bir şekilde bir background tanımlanması, büyük moleküler yapıya sahip ve her piki ayırt etmek oldukça zor olan bimoleküler reaksiyon için bile kolayca uygulanabilir [15]. Eş zamanlı reaksiyon ortamı inceleme tekniği NMR ve FT-IR bazlı olarak güncel çalışmalarda sıkça kullanılmaktadır [16].

### 1.5.1 Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışınması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalgalar arasında yer alır ve dalga boyu 0,8 – 500  $\mu\text{m}$  (dalga sayısı 12.500 – 20  $\text{cm}^{-1}$ ) aralığındaki ışımalarıdır. Dalga boyu 0,8 – 2,5  $\mu\text{m}$  (dalga sayısı 12.500 – 4.000  $\text{cm}^{-1}$ ) olan bölgeye yakın kırmızı ötesi, 25 – 500  $\mu\text{m}$  (400 – 20  $\text{cm}^{-1}$ ) aralığındaki bölgeye ise uzak kırmızı ötesi denir. Bazı kaynaklar, kırmızı ötesi ışınımın 2,5 – 15  $\mu\text{m}$  (4.000 – 666  $\text{cm}^{-1}$ ) olarak verildiğini belirtmektedir. Kırmızı ötesi spektrumlar her iki sınır içinde de kaydedilebilir. Ancak, yakın ve uzak kırmızı ötesi bölgeler organik yapı analizinde genellikle çok yararlı değildir.

Kırmızı ötesi spektrumları, şu iki önemli bilgiyi sunar:

- Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların tespit edilmesi,
- İki organik bileşiğin birbirine benzer olup olmadığının anlaşılması.

### 1.5.2 Kırmızı Ötesi Bölgesinde Soğurma, Titreşme Uyarısı

Kırmızı ötesi bölgesindeki soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışımalarının enerjisi, molekül bağlarını koparacak kadar yüksek değildir ve elektronik uyarım yapmaz. Bununla birlikte, atomların kütleleri, bağların güçleri ve molekül geometrisine bağlı olarak, bağların titreşim genliklerini artırabilir. Kırmızı ötesi soğurma bantları olarak gözlemlenen titreşmeler, moleküldeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişiklik yapabilen titreşmelerdir.

Titreşme hareketi iki ana türde gerçekleşir:

- Gerilme Titreşmesi: Bağ eksenine doğrultusunda ritmik hareket olarak tanımlanır.
- Eğilme Titreşmesi: Bu tür titreşim, bağlar arasındaki açının değişmesiyle ve atom grubunun molekül içindeki hareketiyle karakterizedir.

### 1.5.3 Kırmızı Ötesi Spektrumu Elde Etme ve Kalibrasyon

İyi bir kırmızı ötesi spektrumu elde etmek için önce cihazın etkinliğini ve duyarlılığını kontrol etmek gerekir. Bu iş, cihazın el kitabını edinerek gerekli ayarlamaları yapmaktan ve uygun bir standart madde kullanarak dalga sayısı  $U$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) veya dalga boyu  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) eksenini kalibre etmekten ibarettir. Kalibrasyon amacıyla örnek ışına demeti yoluna bir polistiren film yerleştirilerek spektrum alınır.

Bileşiklerin kırmızı ötesi spektrumlarının alınması için bir dizi yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler, bileşiğin gaz, sıvı, çözelti veya katı fazda alınan spektrumlarında frekans kaymaları ve/veya farklı bantların ortaya çıkmasına neden olabilir. Bu nedenle, hangi yöntemle spektrum alındığı, örneğin KBr tableti, saf sıvı, çözelti veya gaz kullanıldığı mutlaka belirtilmelidir.

İdeal olarak, moleküller arası etkileşimlerin en az olduğu gaz fazında kırmızı ötesi spektral analiz yapılması tercih edilir. Ancak uygulama zorluğu nedeniyle çoğunlukla kondens fazda çalışılır. Bu durumda, moleküller arası etkileşim sırasıyla şöyle artar: "apolar çözelti < polar çözelti" veya "saf sıvı < katı". Ayrıca, katının toz halinde kullanılması ışımının saçılmasına yol açabilir. Bu sorun, katının bir matriks içinde süspansiyonu hazırlanarak çözülür [17].

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Kimyasallar, Araç ve Gereçler

Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri ve araçlar hakkındaki bilgilere bu bölümde yer verilmiştir.

#### 2.1.1 Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.1’de sunulmuştur.

**Tablo 2.1:** Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

KİMYASAL	MARKA	SAFLIK %	M <sub>A</sub> (g/mol)
Etil Alkol	Merck	96	46,07
PABA	Sigma	≥99	137,14
PHBA	Sigma	98	152,15
m-tolualdehit	Alfa Aeser	98	120,15
4-metilamino benzaldehit	Sigma	97	135,16
3-4-dihidroksi benzaldehit	Sigma	97	138,12
3-hidroksi benzaldehit	Sigma	99	122,12
2-4-dihidroksi benzaldehit	Sigma	98	138,12

#### 2.1.2 Araç ve Gereçler

Kullanılan araç ve gereçler tablo Tablo 2.2’de sunulmuştur.

**Tablo 2.2:** Çalışmada kullanılan araç ve gereçler

ARAÇLAR	MARKA-MODEL
Hassas Terazı	Radwag – AS/220/C/2
IR Spektrometre	Perkin Elmer – Spectrum65
Evaporatör	Buchi Rotavapor R-200
Pipet	ISOLAB 1000µl
GausView	6.0.16
Chem Office Pro	17.1

## 2.2 Background Tanımlama Yöntemi

Bu yöntemde giriş maddelerinin eşit konsantrasyonlarda uygun çözeltileri hazırlanır. Daha sonra karşılaştırma yapabilmek için her iki giriş maddesinin de sıvı hücresinde FT-IR spektrumları alınır. Giriş maddelerinin eşit miktarlardaki çözeltileri karıştırıldıktan sonra CaF<sub>2</sub> hücresinde background (kör) modunda okutulur ve kaydedilir. Bu sayede reaksiyonun başlangıç anında ortamda bulunan tüm bileşenlerin (giriş maddeleri) titreşimleri sıfırlanmış

olur [18].  $\text{CaF}_2$  hücresindeki reaksiyon karışımının belirli zaman aralıklarında FT-IR spektrumları alınır. (Reaksiyon izlenmesi süresince  $\text{CaF}_2$  hücresi kapalı konumdadır.)

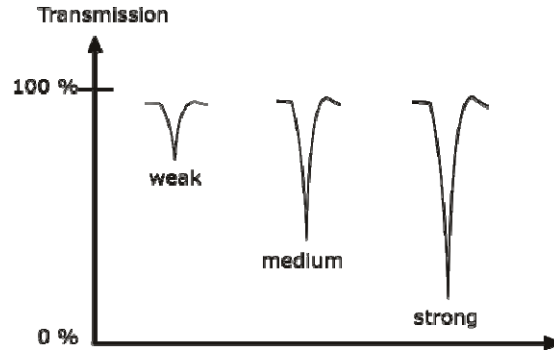
- Artan ve azalan pikler giriş maddeleri ve ürünle karşılaştırılır.
- Ürün ve giriş maddelerine ait olmayan bazı pikler de ara ürünler ve etkileşimler hakkında bilgi vermektedir.

Bu yöntemde en önemli nokta reaksiyon başlangıcının background tanımlanmasıdır. Bu sayede reaksiyonun başlangıcında ortamdaki her bir bileşenden kaynaklanan pikler cihaz tarafından yok kabul edilecektir. Reaksiyon başlangıcındaki IR spektrumu düz çizgi haline getirilmiş olmaktadır. “Zamanla reaksiyon ortamının alınan spektrumları sadece ortamda meydana gelen değişimlerden kaynaklanacaktır”. Ayrıca reaksiyonun belirli bir anı da background tanımlanabilmekte, tüm etkiler ve pikler ortadan kaldırılıp düz çizgi spektrumu elde edilebilmektedir. Böylece o andan sonraki değişimler de izlenebilir. Bu işlem sayesinde sadece reaksiyon ortamında gerçekleşen değişimler izlenebilmektedir. Reaksiyon ortamındaki değişimler de reaksiyonda harcanan giriş maddeleri ve oluşan ürünlerden kaynaklanmaktadır. Bunun anlamı “sadece ortamda yeni oluşan ve ortamdan uzaklaşan” bileşenlerin spektrumları ayrı eksende ve ayrı ayrı gözlenebilmektedir [19].

Çözücü, reaksiyona girmemiş reaktifler, asit katalizi ve diğer maddelerden oluşan karmaşık spektrum, reaksiyon sırasında başlangıçta veya herhangi bir zamanda bir background tanımlayarak elimine edilir. Bu prosedür aynı zamanda sıvı hücredeki her bileşen konsantrasyonundaki değişiklikleri izlemeyi mümkün kılar. Reaktiflerin fonksiyonel gruplarının tüketimi, direkt fark spektrumu nedeniyle absorbans ile sonuçlanırken fonksiyonel grupların görünümü yüzde transmitans olarak izlenir. Reaksiyondan kaynaklanan hücre içindeki konsantrasyon değişiklikleri, karışımdan izole edilmesine gerek kalmadan ürün spektrumu verir [20].

IR bantları, kızılötesi spektrumdaki göreceli yoğunluklarına bağlı olarak güçlü (strong (s)), orta (medium (m)) veya zayıf (weak(w)) olarak sınıflandırılabilir. Güçlü bir bant y ekseninin çoğunu kapsar. Orta bant, y ekseninin yaklaşık yarısına düşer ve zayıf bant, y ekseninin yaklaşık üçte birine veya daha azına düşer [21].

Pik şiddetlerinin %T-frekans grafiğindeki gösterimi Şekil 2.1’de sunulmuştur.



Şekil 2.1: IR pik şiddetleri

IR cihazından elde edilen spektrumlar, molekülün yapısındaki fonksiyonel grupları tanımlamak için korelasyon tabloları ve frekans tabloları kullanılarak analiz edilir. Her fonksiyonel grup, belirli bir dalga sayısında ( $\text{cm}^{-1}$ ) karakteristik bir pik verir. Bu piklerin yerleri ve şiddetleri, molekül içindeki bağların türlerini ve hareketlerini yansıtır. IR spektrumu, bu karakteristik pikler kullanılarak yorumlanır. Elde edilen frekans değerleri, korelasyon tabloları yardımıyla incelenir ve molekülün yapısındaki fonksiyonel grupların varlığı tespit edilir. Bu süreç, reaksiyon ürünlerinin yapısal doğrulaması için önemli bir adımdır [22].

**Tablo 2.3:** Bazı fonksiyonel gruplara ait gerilme ve eğilme titreşimleri tablosu

2000-1650 $\text{cm}^{-1}$				
2000-1650	zayıf	C-H	eğilme	aromatik bileşik
1870-1540 $\text{cm}^{-1}$				
1815-1785	şiddetli	C=O	gerilme	asit halojenür
1800-1770	şiddetli	C=O	gerilme	konjuge asit halojenür
1775-1720	şiddetli	C=O	gerilme	konjuge anhidrit
1770-1780	şiddetli	C=O	gerilme	vinil / fenil ester
1760	şiddetli	C=O	gerilme	karboksilik asit
1750-1735	şiddetli	C=O	gerilme	ester
1750-1735	şiddetli	C=O	gerilme	$\delta$ -lakton

1745	şiddetli	C=O	gerilme	siklopentanon
1740-1720	şiddetli	C=O	gerilme	aldehit
1730-1715	şiddetli	C=O	gerilme	$\alpha,\beta$ -doymamış ester
1725-1705	şiddetli	C=O	gerilme	alifatik keton
1720-1706	şiddetli	C=O	gerilme	karboksilik asit
1710-1680	şiddetli	C=O	gerilme	conjugated acid
1710-1685	şiddetli	C=O	gerilme	konjuge aldehit
1690	şiddetli	C=O	gerilme	primer amit
1690-1640	orta	C=N	gerilme	imin / oksim
1685-1666	şiddetli	C=O	gerilme	konjuge keton
1680	şiddetli	C=O	gerilme	sekonder amit
1680	şiddetli	C=O	gerilme	tersiyer amit
1650	şiddetli	C=O	gerilme	$\delta$ -laktam
1670-1600 cm <sup>-1</sup>				
1678-1668	zayıf	C=C	gerilme	alken
1675-1665	zayıf	C=C	gerilme	alken
1675-1665	zayıf	C=C	gerilme	alken
1662-1626	orta	C=C	gerilme	alken
1658-1648	orta	C=C	gerilme	alken
1650-1600	orta	C=C	gerilme	konjuge alken
1650-1580	orta	N-H	eğilme	amine
1650-1566	orta	C=C	gerilme	siklik alken
1648-1638	şiddetli	C=C	gerilme	alken
1620-1610	şiddetli	C=C	gerilme	$\alpha,\beta$ -doymamış keton
1600-1300 cm <sup>-1</sup>				
1550-1500	şiddetli	N-O	gerilme	nitro bileşiği
1465-1450	orta	C-H	eğilme	alkan
1375	orta	C-H	eğilme	alkan
1390-1380	orta	C-H	eğilme	aldehit
1385-1365	orta	C-H	eğilme	alkan

### 2.3 Kullanılan Background Tanımlama Yöntemi

- a. Başlangıç çözeltilerinin hazırlanması: Reaksiyona girecek maddelerin çözeltileri, uygun derişimlerde hazırlanır.
- b. FTIR spektrumlarının alınması: Hazırlanan çözeltiler  $\text{CaF}_2$  sıvı hücreğine ayrı ayrı enjekte edilerek Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektrumları kaydedilir.
- c. Karışımın hazırlanması: Giriş maddeleri deney tüpünde eşit hacimlerde karıştırılır ve reaksiyon başlatılır.
- d. Başlangıç spektrumu: Karışım çalkalanıp  $\text{CaF}_2$  sıvı hücreğine enjekte edilerek başlangıç FTIR spektrumu elde edilir.
- e. Background tanımlanması (Background): İlk spektrum alındıktan sonra background tanımlanır. Bu adım, çözücü ve kimyasallardan gelen istenmeyen titreşimlerin etkisini ortadan kaldırmak için gereklidir.
- f. Zamanla spektrum kaydı: Belirli zaman aralıklarında FTIR spektrumları alınır. Piklerdeki değişimler (artan ya da azalan pikler), reaksiyon sırasında oluşan ya da kırılan kimyasal bağlara işaret eder.
- g. Özellikli grupların pikleri:
  - C=O grubu, yaklaşık  $1700 \text{ cm}^{-1}$ 'de gerilme pikine sahiptir.
  - $-\text{NH}_2$  grubu, yaklaşık  $1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de eğilme (makaslama) pikine sahiptir.
  - İmin oluşumu gerçekleştiğinde, C=N gerilme piki  $1600\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenir.
- h. Molekül yapısının belirlenmesi: Oluşan ve kırılan bağlar izlenerek, reaksiyon ürünü izole edilmeden molekül yapısı belirlenir.

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1 Deneysel Kısımın Prosesini Oluşturma

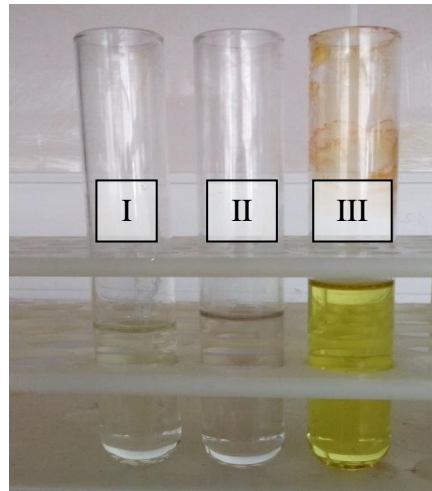
FTIR sıvı hücresi içerisinde reaksiyon basamaklarının in-situ olarak incelenmesi çalışmasında izlenen basamaklar aşama aşama anlatılmıştır.

##### 3.1.1 Çözücü Belirleme

Tezde imin oluşumunda amin kaynağı olarak kullanılan, p-aminobenzoik asit ve p-hidrozinobenzoik asit reaktiflerini çözebilen ve karbonil bağı (-C=O-), amino bağı (-N-H), imin bağı (-C=N-) ile yakın bölgelerde pik oluşturmayacak bir çözücü arandı. Bunun için tetrahidrofuran, dioksan, asetonitril, kloroform, metil alkol, etil alkol içerisinde PABA ve PHBA çözünebilirliğine bakıldı. PABA tüm çözücülerde çözünürken, PHBA metilalkol ve etilalkol içerisinde çözüldü. Buradan elde edilen verilerle çözücü olarak metilalkol veya etilalkol kullanılabilir olduğu belirlendi. Metilalkol toksik olduğundan etilalkolün çözücü olarak kullanılmasına karar verildi.

##### 3.1.2 Reaksiyonun Oda Koşullarında Gerçekleşmesi

1 mL 0,1M para-aminobenzoik asit (PABA) ile 1 mL 0,1M m-tolualdehit deney tüpünde, oda sıcaklığında karıştırıldı ve 10 dakika beklendi. Bu süre sonunda, Şekil 3.1'deki resimde görülen değişim gerçekleşti. Karışımda oluşan sarı renk, imin bağı reaksiyonunun oda koşullarında kendiliğinden gerçekleştiğini gösteren bir kanıttır.



“(I) PABA + (II) m-tolualdehit = (III) İmin”

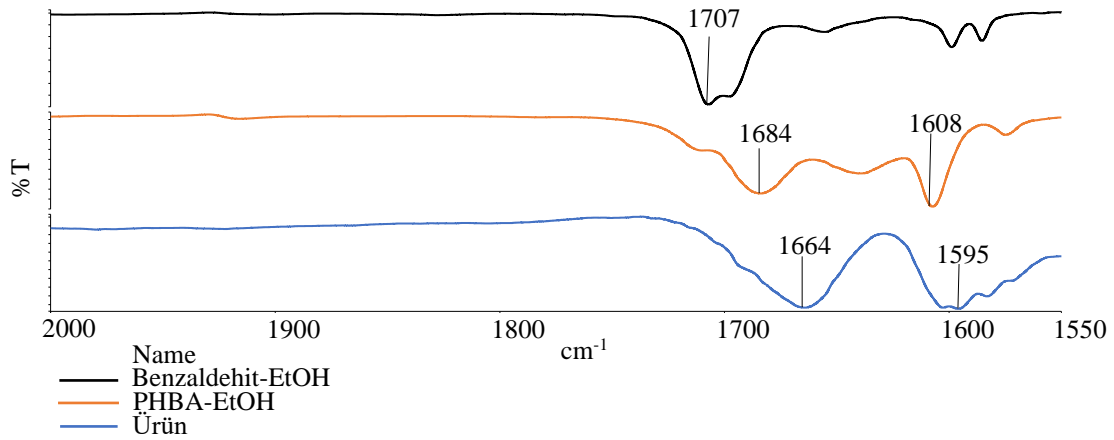
Şekil 3.1: Amin ve aldehitten imin oluşumu

### 3.1.3 Deney Prosedürü

0,5 g p-hidrazinobenzoikasit (PHBA), etil alkol içerisinde çözülerek 50 mL'lik bir çözelti hazırlandı. Ayrı olarak, 1 mL benzaldehit pipetle alınıp etil alkol içinde 50 mL'lik çözelti haline getirildi. Hazırlanan bu iki çözelti karıştırıldı ve karışım 40 dakika boyunca reflaks altında ısıtıldı.

Reaksiyon sonunda oluşan sarımsı karışım evaporasyon yöntemiyle çözücüsü uzaklaştırıldı. Karışıma etilasetat eklendi ve karıştırıldı; ancak çözünme gözlemlenmedi. Ardından, çok az miktarda etil alkol eklenerek karışım 50°C'de su banyosunda bekletildi ve çözünme sağlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra sıcaklık 65°C'ye yükseltilerek su banyosunda bekletilmeye devam edildi. İlk çökme gözlemlendiğinde, karışım su banyosundan çıkarıldı ve çeker ocakta kristallenmeye bırakıldı.

PHBA, benzaldehit ve reaksiyon sonucunda oluşan ürüne ait IR spektrumları Şekil 3.2'de sunulmuştur. (Transmitans eksenini isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır)



Şekil 3.2: PHBA, benzaldehit ve bunlardan oluşan ürüne ait IR grafiği

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.1'de sunulmuştur.

**Tablo 3.1:** Benzaldehit, PHBA ve ürüne ait IR frekansları

Spektrum	Benzaldehit	PHBA	Ürün
C=O gerilme	1707	1684	1664
N-H eğilme		1608	
C=N gerilme			1595

### 3.1.4 Deneysel Çalışma ve İncelemeler

Ön denemeler sonucunda, FTIR spektrumlarının  $2000\text{ cm}^{-1}$  ile  $1500\text{ cm}^{-1}$  aralığında eş zamanlı gözlemlenebileceği belirlenmiştir. Bu nedenle, yapılan tüm denemelerde bu frekans aralığı kullanılmıştır.

Bu çalışmada, p-aminobenzoikasit (PABA) ve p-hidrazinobenzoikasit (PHBA) ile çeşitli aromatik aldehytlerin imin oluşum reaksiyonları, zamana karşı anlık FTIR spektrumu alımı (in-situ) ile incelenmiştir.

Deneysel ve teorik incelemelerde, PABA ve PHBA başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır. Bu doğrultuda tez, deneysel ve teorik kısımlar olmak üzere iki ana başlık altında toplanmıştır. Tezin ilk bölümünde, PABA'nın çeşitli aldehytlerle gerçekleştirdiği reaksiyonlar ele alınırken, ikinci bölümde PHBA'nın aldehytlerle olan reaksiyonları incelenmiştir. Tüm deneylerde çözücü olarak etil alkol kullanılmıştır.

### 3.1.5 Deneysel IR Spektrumu Alma Prosedürü

- Giriş maddeleri, oda koşullarında etil alkol içerisinde uygun derişimlerde stok çözeltiler olarak hazırlandı.
- Hazırlanan çözeltilerden 5 mL'lik örnekler alınıp temiz bir beherde karıştırıldı ve reaksiyon süresi başlatıldı.
- Elde edilen karışım, steril bir enjektör kullanılarak  $\text{CaF}_2$  sıvı hücresine enjekte edildi ve hücre, IR cihazına yerleştirildi. Ardından IR spektrumu kaydedildi ve zaman not edildi.
- İlk alınan IR spektrumu, background (background) olarak tanımlandı ve başlangıç maddeleri ile çözücünden gelen pikler elimine edilerek düz bir spektrum elde edildi. Zaman kaydedildi.
- Sonraki ölçümler, her 3 dakikada bir olmak üzere, 1 saat boyunca IR spektrumu alınarak kaydedildi.

- f. Elde edilen spektrumlar üzerinde pik şiddetleri bir grafik halinde gösterilerek, zamanla azalan ve artan pikler analiz edildi.
- g. Piklerin dalga sayıları incelenerek, hangi kimyasal bağların kırıldığı ve hangi bağların oluştuğu gözlemlendi.

### 3.1.6 Teorik IR Spektrumu Hesaplama Yöntemi

- a. Giriş maddesinin moleküler geometrisi, ChemBioDraw programı kullanılarak iki boyutlu (2D) olarak çizildi.
- b. Çizilen 2D molekül geometrisi, Chem3D programına aktararak üç boyutlu (3D) moleküler yapı oluşturuldu. MM2 yöntemi kullanılarak molekül optimizasyonu gerçekleştirildi. Optimizasyonu yapılan molekül geometrisi, “.mol2” uzantılı dosya formatında kaydedildi.
- c. Elde edilen “.mol2” uzantılı dosya, GaussView 6.0 programı ile açıldı.
- d. GaussView 6.0 programı için ayarlar şu şekilde belirlendi: Çalışma modu olarak “Opt+Freq”, yöntem olarak “Ground State”, DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi), “Restricted”, “B3LYP” fonksiyonu ve “6-31G” temel seti seçildi.
- e. Program çalıştırılarak teorik IR spektrumu hesaplandı.
- f. Hesaplamalar sonucunda IR spektrum grafiği ve frekans bilgileri elde edildi.

## 3.2 PABA'nın Aldehitlerle Reaksiyonuna Ait FTIR ve Teorik IR Spektrumları

PABA'nın

- Benzaldehit
- m-Tolualdehit
- 4-Metilaminobenzaldehit

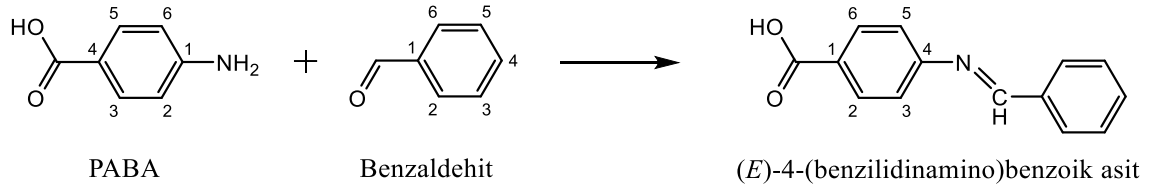
ile gerçekleştirdiği reaksiyonlar hem deneysel hem de teorik yöntemlerle incelenmiştir.

### 3.2.1 PABA ve Benzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi

PABA ile benzaldehit arasındaki reaksiyon hem deneysel hem de teorik olarak IR spektrumları kullanılarak analiz edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen FTIR spektrumu ve teorik olarak Gauss View programı ile hesaplanan IR spektrumu karşılaştırılmış ve reaksiyon ürünlerinin moleküler yapısındaki karakteristik bağların IR bölgelerindeki değişimleri incelenmiştir.

### 3.2.1.1 PABA ve Benzaldehit'in Reaksiyon Denklemi

Reaksiyon denklemi:



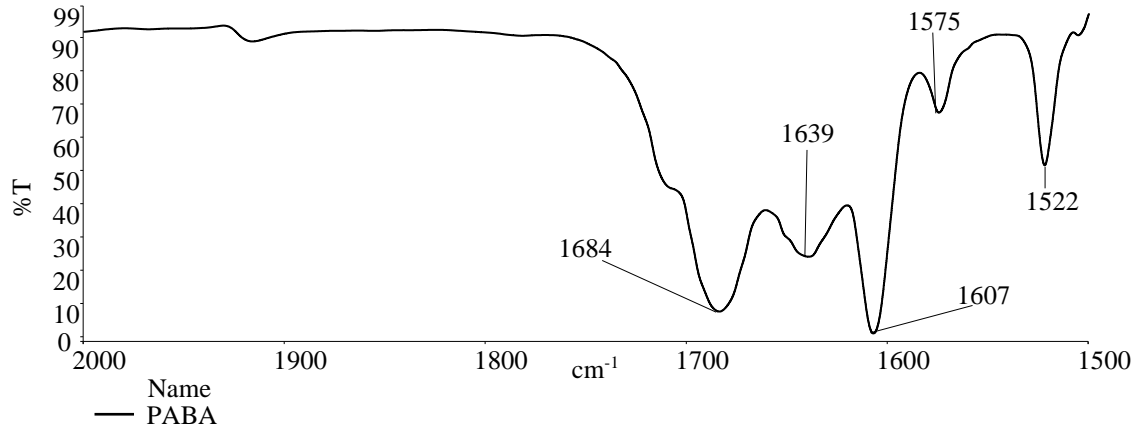
Şekil 3.3: PABA ve benzaldehit'in reaksiyon denklemi

Reaksiyon sırasında PABA'nın amino (-NH<sub>2</sub>) grubu, benzaldehit'in karbonil (C=O) grubu ile etkileşime girerek, imin (C=N) bağı oluşturur. Bu durumda, reaksiyon ilerledikçe N-H gerilme titreşimleri ve C=O gerilme titreşimleri azalırken, C=N gerilme titreşimleri zamanla artış göstermelidir.

Deneysel olarak, PABA ve benzaldehit'in belirli derişimlerde etil alkol içerisindeki çözeltileri hazırlanarak, her birinin IR spektrumları etil alkol backgrounduna (background) karşı ayrı ayrı kaydedildi. Ardından, her iki çözeltiden eşit hacimlerde alınarak karıştırıldı ve bu karışımın ilk spektrumu başlangıç (background) olarak tanımlandı. Reaksiyon ortamının zamana karşı IR spektrumları alınarak analiz edildi. Bu spektrumlarda, piklerde gözlemlenen artışlar (100+ transmittans) ve azalmalar, reaksiyon ürünü oluşumuna bağlı olarak incelendi.

### 3.2.1.2 PABA'nın Deneysel IR Spektrumu

Çözücü olarak kullanılan etilalkol sıvı hücreye enjekte edildi. Background tanımlandı. Çözücünden gelen pikler engellendi. Sıvı hücreye etilalkol ile hazırlanan 0,1M'lık PABA çözeltisi temiz bir şırınga yardımıyla enjekte edildi. Cihaza yerleştirilip IR spektrumu alındı. Bu işlemle sadece PABA'ya ait IR spektrumu elde edildi.



**Şekil 3.4:** PABA'nın deneysel IR spektrumu

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.2'de sunulmuştur.

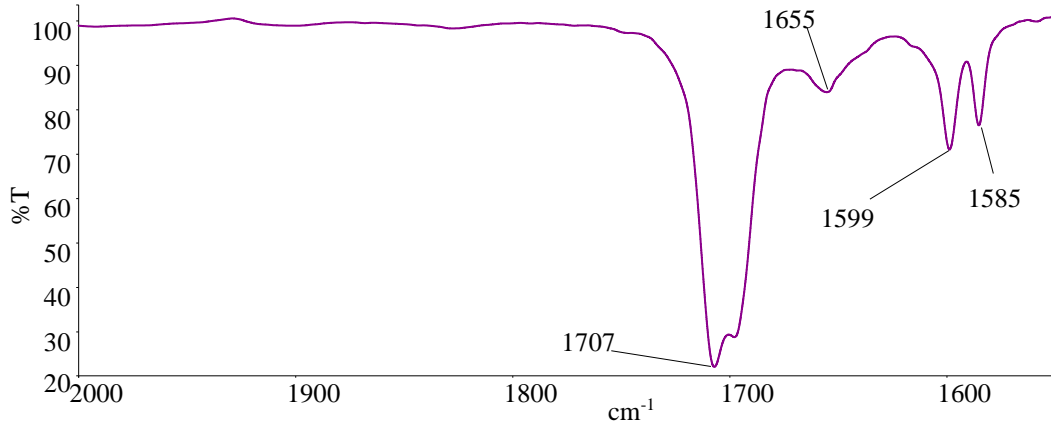
**Tablo 3.2:** PABA'nın deneysel IR spektrum frekansları

PABA'nın Deneysel IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>
C=O gerilme	1684
Halka gerilme	1639
N-H eğilme	1607

IR grafiğinden elde edilen sonuçlardan C=O gerilme frekansının 1684 cm<sup>-1</sup>'de, N-H eğilme (makaslama) frekansının 1607 cm<sup>-1</sup>'de pik verdiği görülmektedir. Reaksiyon ortamı incelenirken de bu piklerde azalma olması beklenir.

### 3.2.1.3 Benzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu

Çözücü olarak kullanılan etilalkol sıvı hücreye enjekte edildi. Background tanımlandı. Sıvı hücre temizlendi. 0,1 M'lık benzaldehit çözeltisi sıvı hücreye enjekte edildi, cihaza yerleştirilip IR spektrumu alındı.



**Şekil 3.5:** Benzaldehit'in deneysel IR spektrumu

Deneysel IR frekanslarının moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.3'de sunulmuştur.

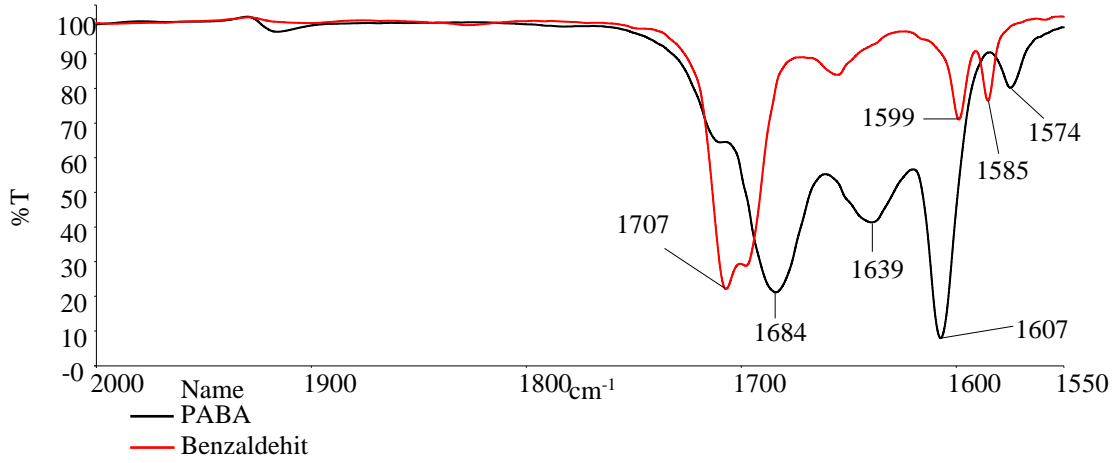
**Tablo 3.3:** Benzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları

Benzaldehit'in Deneysel IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>
C=O gerilme	1707
Halka gerilme	1599

IR grafiğinden elde edilen sonuçlardan C=O gerilme frekansının 1707 cm<sup>-1</sup>'de pik verdiği görülmektedir. Reaksiyon izlemede bu pikin zamanla azalması beklenir.

Stok çözeltilerden 5'er mL alınarak temiz bir beherde karıştırıldı. Reaksiyon başlatıldı. Karışımdan temiz bir şırınga yardımıyla alınan örnek sıvı hücreye enjekte edildi. Sıvı hücre FTIR cihazına yerleştirilerek IR spektrumu alındı.

### 3.2.1.4 Giriş Maddelerinin Başlangıç IR Spektrumu



Şekil 3.6: Giriş maddelerinin IR spektrumu

Giriş maddelerinin deneysel IR frekanslarının moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.4’de sunulmuştur.

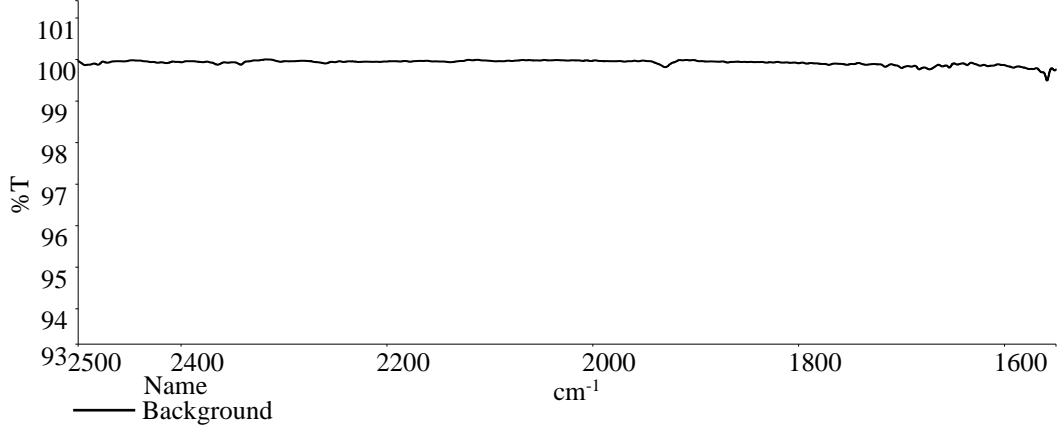
Tablo 3.4: Giriş maddelerinin IR spektrum frekansları

Giriş Maddelerinin IR Spektrum Frekansları		
Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>	
	PABA	Benzaldehit
C=O gerilme	1684	1707
N-H eğilme	1607	

Giriş maddelerinden gelen pikleri engellemek için background tanımlandı.

### 3.2.1.5 Background Tanımlama

Giriş maddeleri karıştırılarak background tanımlandı. Bu işlem çözücü ve reaktiflerden gelecek pikleri önlemek için yapıldı. Background grafiği Şekil 3.7’de sunulmuştur.

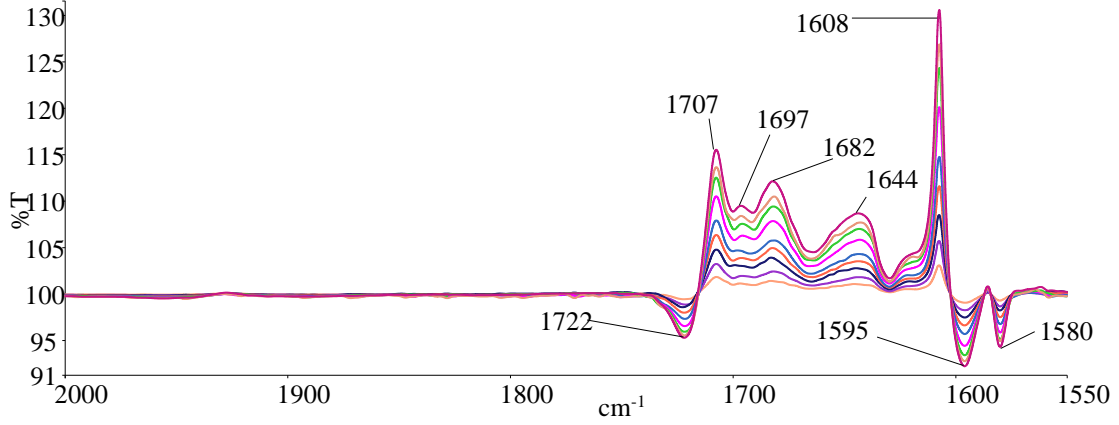


**Şekil 3.7:** Reaksiyon başlangıcı background IR grafiği

Reaksiyon oda sıcaklığında ilerledikçe, IR spektrumunda oluşan bağların pikleri background çizgisinin altında, kopan bağların pikleri ise çizginin üzerinde gözlemlenir. Zamanla pik şiddetlerindeki artış ve azalışlar incelenerek, hangi bağların kırıldığı ve hangi bağların oluştuğu tespit edilebilir. Bu analiz yöntemi, reaksiyon ürününün izole edilmesine gerek kalmadan ürünün yapısının belirlenmesini sağlar. Oluşan ürünün IR spektrumu ile reaksiyonun zamana karşı alınan anlık IR spektrumları, 3.2.1.8’de karşılaştırılmıştır. Bu spektrumlar arasındaki uyum, ürünün izole edilmeden tayin edilebileceğini göstermektedir.

### 3.2.1.6 Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma

Reaksiyon PABA ve benzaldehit ile başladıktan sonra belirli zaman aralıklarında IR spektrumları alındı. Reaksiyon sonu alınan IR grafiği ile background karşılaştırıldı. Background çizgisinin üzerinde oluşan pikler C=O ve N-H bağlarının koptuğunu, altında oluşan pikler ise C=N imin bağının oluştuğunu gösterdi. Bu sonuç ile imin bağının oluştuğundan emin olundu.



**Şekil 3.8:** Reaksiyon anı IR spektrumları

Reaksiyon sırasında, PABA'nın amino (-NH<sub>2</sub>) grubunun benzaldehitin karbonil (C=O) grubu ile etkileşerek imin (C=N) bağı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu süreçte, 1707 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen pikteki artış, benzaldehitin C=O bağı kırılmasından, 1608 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen pikteki artış ise N-H bağı kırılmasından kaynaklanmaktadır. 1595 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen pikteki azalma ise imin (C=N) bağı oluşumuna işaret etmektedir. Bu sonuçlar, reaksiyonun gerçekleştiğini ve anlık olarak izlenebildiğini göstermektedir.

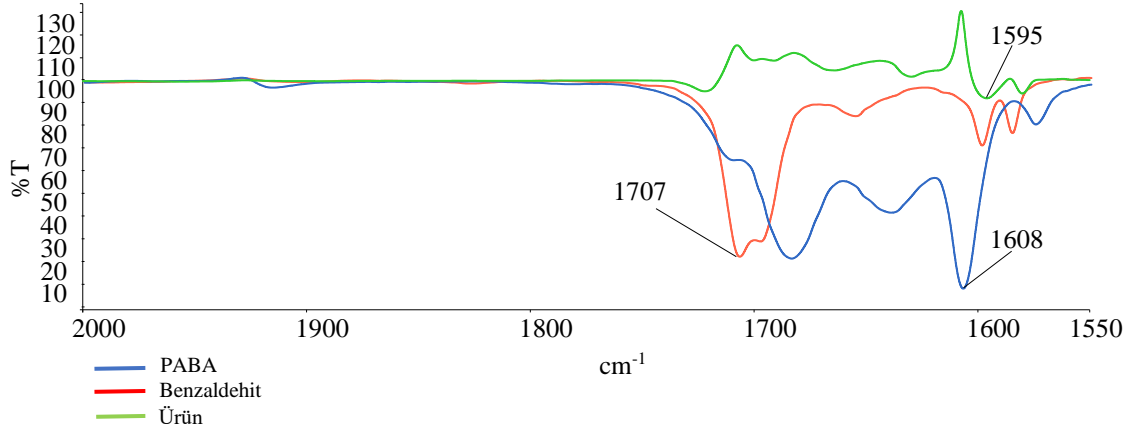
Reaksiyonun sonunda son elde edilen IR grafiğinin pik şiddetleri ve frekans değerleri Tablo 3.5'te sunulmuştur.

**Tablo 3.5:** Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları

Reaksiyon Sonu Deneysel IR Spektrum Frekansları			
Molekül	Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>	%T
PABA	C=O gerilme	1682	111
PABA	C=C halka gerilme	1644	109
PABA	N-H eğilme	1608	130
Benzaldehit	C=O gerilme	1707	115
İmin	C=N gerilme	1595	92
İmin	C=N gerilme	1580	94

### 3.2.1.7 PABA, Benzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu

Çalışmada PABA ve benzaldehit ile gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında, oluşan ürünün IR (infrared) spektrumu PABA ve benzaldehit karıştırılarak incelenmiştir. IR spektrum analizinde C=O gerilme, N-H eğilme ve reaksiyon sonucunda oluşan C=N imin bağına ait karakteristik frekanslar tespit edilerek grafik üzerinde işaretlenmiştir.



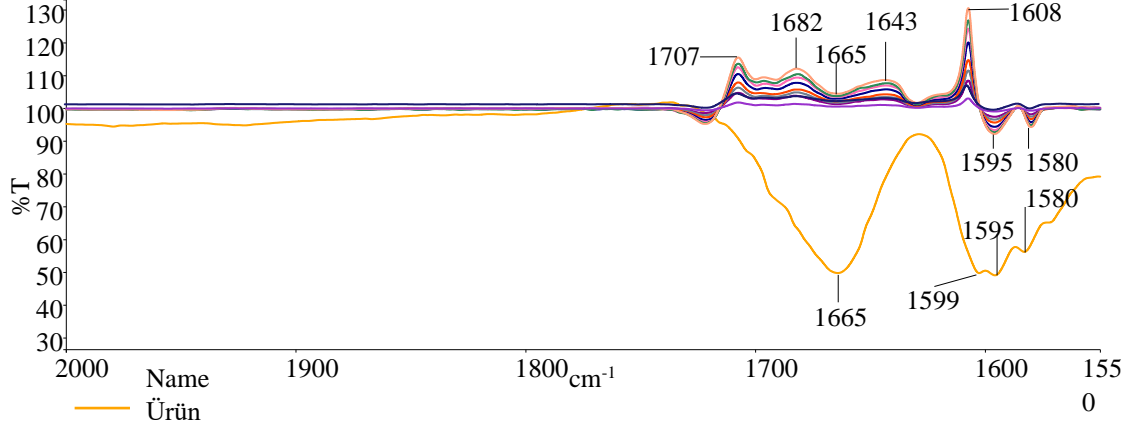
Şekil 3.9: PABA, benzaldehit ve ürünün IR spektrumu

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.6’da sunulmuştur.

Tablo 3.6: PABA, benzaldehit ve ürünün deneysel IR spektrum frekansları

PABA, Benzaldehit ve Ürünün IR Spektrum Frekansları		
MADDE	Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
PABA	N-H eğilme	1607
Benzaldehit	C=O gerilme	1707
Ürün	C=N gerilme	1595

### 3.2.1.8 Ürünün ve Anlık İzlenen (İn-Situ) Reaksiyonun IR Spektrumlarının Karşılaştırılması



Şekil 3.10: Ürünün ve anlık izlenen reaksiyonun IR spektrumu

Deneysel IR frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.7’de sunulmuştur.

Tablo 3.7: Ürünün IR spektrum frekansları

Reaksiyon Anı Deneysel IR Spektrum Frekansları			
Molekül	Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$	% T
PABA	C=O bağı gerilmesi	1682	111
PABA	C=C bağı halka gerilmesi	1644	109
PABA	N-H bağı eğilmesi	1608	130
Benzaldehit	C=O bağı gerilmesi	1707	115
Reaksiyon Anı Frekans Değerleri			
İmin	C=O bağı gerilmesi	1665	104
İmin	C=N bağı gerilmesi	1595	92
İmin	C=N bağı gerilmesi	1580	94
Oluşan Ürünün Frekans Değerleri			
İmin	C=O bağı gerilmesi	1665	38
İmin	C=N bağı gerilmesi	1595	38
İmin	C=N bağı gerilmesi	1580	45

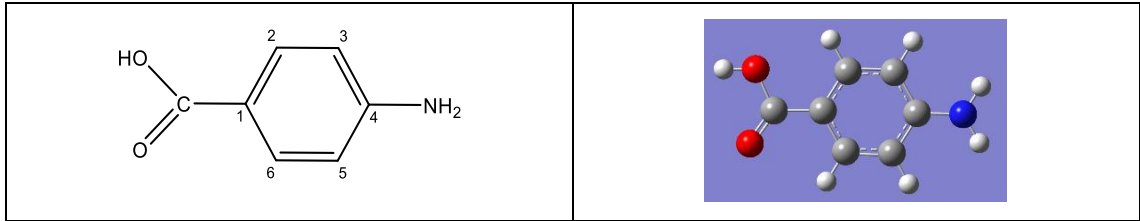
Karakteristik IR spektrumu veren C=N bağının gerilme frekansı hem anlık izlenen reaksiyonda hem de saflaştırılıp IR spektrumu alınan üründe  $1595\text{ cm}^{-1}$ 'de pik verdiği gözlemlenmiştir. Oluşan ürünün iki halkalı yapı içermesi C=O bağının gerilme frekansının  $1665\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşmasına neden olmuştur. IR spektrumunun uyumu oluşan ürünün izole edilmesine gerek olmadığını kanıtlamaktadır.

### 3.2.1.9 PABA'nın Teorik IR Spektrumu Alma Yöntemi

Oluşan ürünün yapısının doğruluğunu desteklemek amacıyla çalışmada teorik IR spektrumları hesaplanmıştır. Bu spektrumlar, deneysel IR spektrumları ile karşılaştırılarak uyumluluk incelenmiştir. Teorik ve deneysel spektrumların birbirine yakın sonuçlar vermesi, reaksiyon sonucunda oluşan ürünün yapısının doğruluğunu teyit etmekte önemli bir rol oynamıştır.

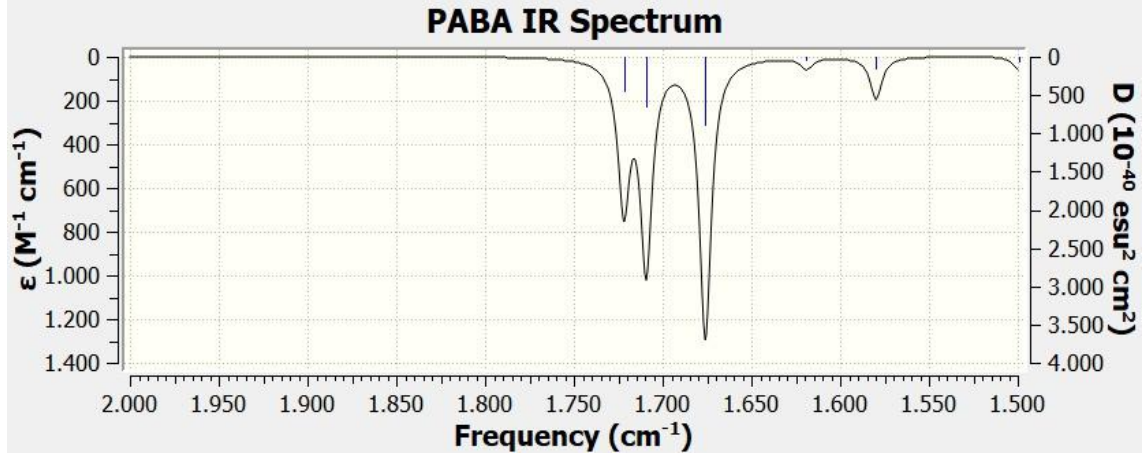
PABA'nın molekül geometrisi, ChemBioDraw programı kullanılarak oluşturulmuş ve bu yapı Şekil 3.11'de sunulmuştur. Oluşturulan moleküler yapı daha sonra teorik IR spektrumlarının hesaplanması amacıyla kullanılmıştır.

Bu süreç, deneysel sonuçların güvenilirliğini artırarak reaksiyonun sonunda oluşan ürünün yapısının hem deneysel hem de teorik verilerle doğrulanmasını sağlamıştır.



Şekil 3.11: PABA'nın 2D ve 3D molekül formülü

Oluşturulan 3D molekül, Gaussian 9W programına aktarılarak optimizasyonu yapılmış ve teorik IR spektrumu, Gauss View 6.0.16 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR spektrumu Şekil 3.12'de sunulmuştur.



Şekil 3.12: PABA'nın teorik IR spektrumu

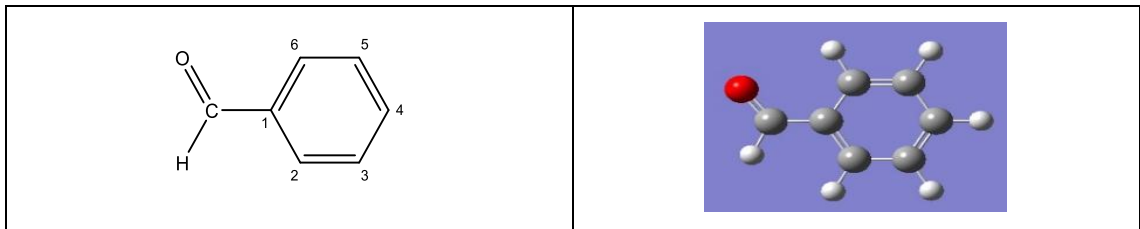
Teorik IR spektrumunda gözlemlenen frekansların hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.8'de sunulmuştur.

Tablo 3.8: PABA'nın teorik IR spektrum frekansları

PABA'nın Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1722
Halka gerilme	1709
N-H eğilme	1676

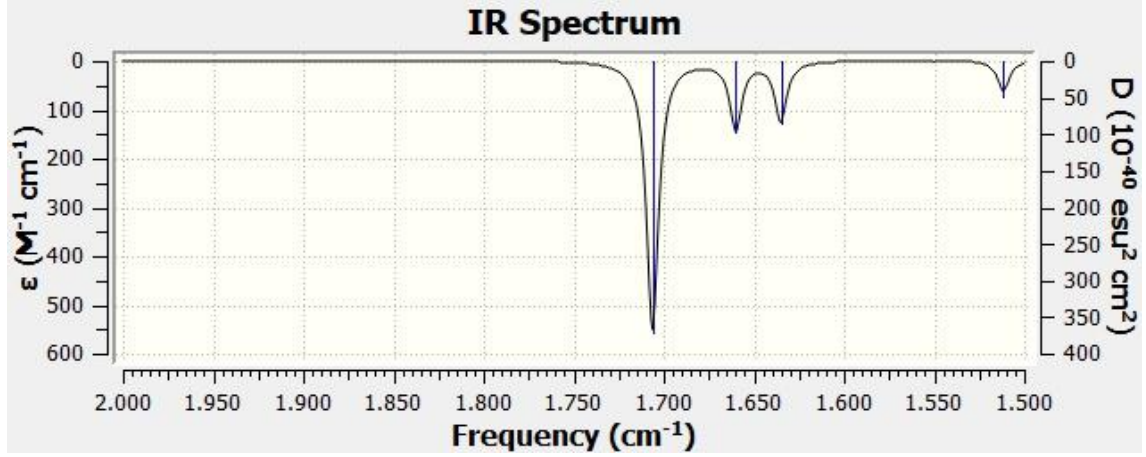
### 3.2.1.10 Benzaldehit'in Teorik IR Spektrumu Alma Yöntemi

Benzaldehit'in molekül geometrisi, ChemBioDraw programı kullanılarak oluşturulmuş ve bu yapı Şekil 3.13'de sunulmuştur.



Şekil 3.13: Benzaldehit'in 2D ve 3D molekül formülü

Benzaldehit'in 3D yapısı Gaussview 6.0.16 programına aktarıldı. Gaussian 9W ile optimize edilen molekülün teorik IR spektrumu Şekil 3.14'de sunulmuştur.



Şekil 3.14: Benzaldehit'in teorik IR spektrumu

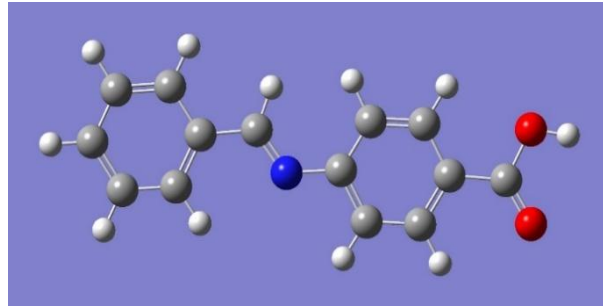
Teorik IR spektrumundaki frekansların hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.9'da verilmiştir.

Tablo 3.9: Benzaldehit'in teorik IR spektrum frekansları

Benzaldehit'in Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1706
Halka gerilme	1660

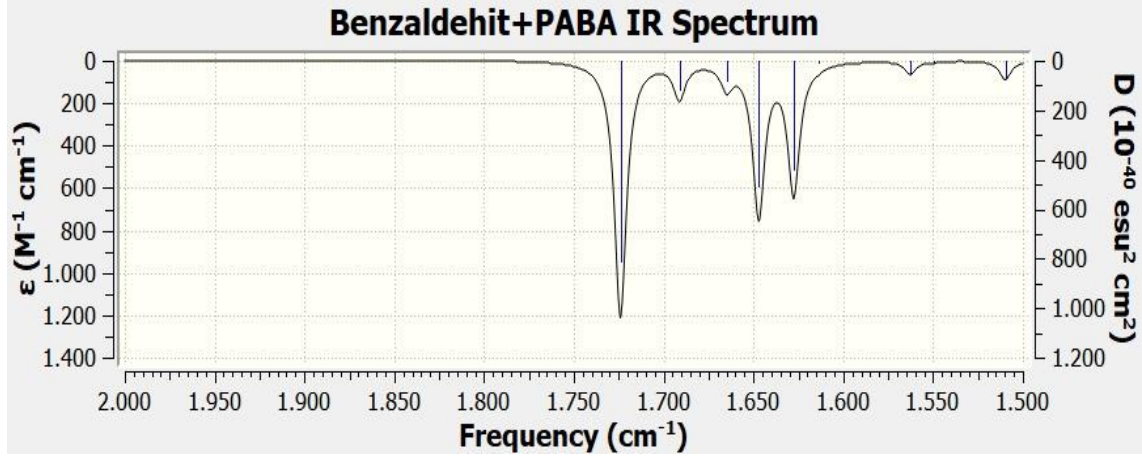
### 3.2.1.11 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu Alma Yöntemi

Chem 3D programı ile oluşturulan molekül yapısı Şekil 3.15'de sunulmuştur.



Şekil 3.15: (E)-4-((benzilidin)amino)benzoik asit

Ürünün 3D yapısı Gaussview 6.0.16 programına aktarıldı. Gaussian 9W ile optimize edilen molekülün teorik IR spektrumu Şekil 3.16'da sunulmuştur.



Şekil 3.16: Ürünün teorik IR grafiği

Teorik olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.10’da sunulmuştur.

Tablo 3.10: Ürünün teorik IR spektrum frekansları

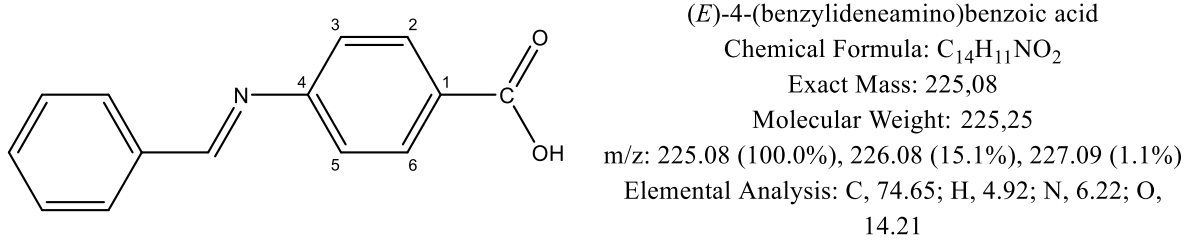
Ürünün Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1724
C=N gerilme	1691
C=N gerilme	1647

### 3.2.1.12 Teorik IR Spektrumu ile Deneysel IR Spektrumunun Karşılaştırılması

Deneysel ve teorik IR spektrumları karşılaştırıldığında, Benzaldehyd’teki C=O gerilme frekansının teorik olarak  $1706 \text{ cm}^{-1}$ ’de, PABA’daki N-H eğilme frekansının ise  $1676 \text{ cm}^{-1}$ ’de olduğu görülmüştür. Deneysel olarak Benzaldehyd’teki C=O gerilme frekansı  $1707 \text{ cm}^{-1}$ ’de, N-H eğilme frekansı ise  $1608 \text{ cm}^{-1}$ ’de tespit edilmiştir. Frekanslardaki kaymalar gözlemlenmekle birlikte, piklerin yerleri genel olarak uyum göstermiştir. Bu bulgular, imin (C=N) bağının oluşumunu doğrulayan önemli kanıtlar sunmaktadır.

### 3.2.1.13 Reaksiyon Sonucu Oluşan Ürün

ChemBio12 programı tarafından adlandırılan IUPAC adı, hesaplanan fiziksel özellikleri ve molekül formülü Şekil 3.17’de sunulmuştur.



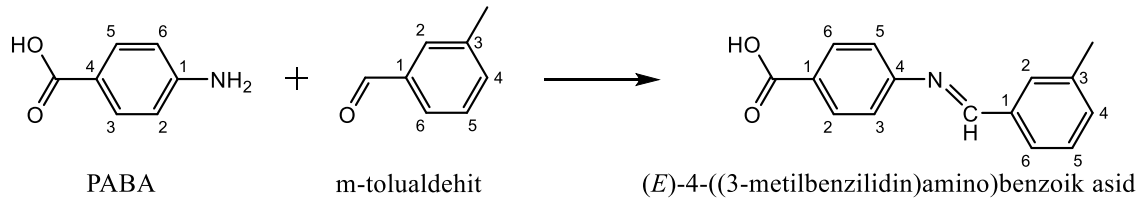
Şekil 3.17: (*E*)-4-((benzilidin)amino)benzoikasit molekülünün yapı formülü.

### 3.2.2 PABA ve m-Tolualdehit Reaksiyonunun İncelenmesi

PABA ile m-tolualdehit arasındaki reaksiyon hem deneysel hem de teorik olarak IR spektrumları kullanılarak analiz edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen FTIR spektrumu ve teorik olarak Gauss View programı ile hesaplanan IR spektrumu karşılaştırılmış ve reaksiyon ürünlerinin moleküler yapısındaki karakteristik bağların IR bölgelerindeki değişimleri incelenmiştir.

#### 3.2.2.1 PABA ve m-Tolualdehit’in Reaksiyon Denklemi

Reaksiyon denklemi:



Şekil 3.18: PABA ve m-tolualdehit’in reaksiyon denklemi

Reaksiyon sırasında PABA’nın amino (-NH<sub>2</sub>) grubu, m-tolualdehit’in karbonil (C=O) grubu ile etkileşime girerek imin (C=N) bağı oluşturur. Bu durumda, reaksiyon ilerledikçe N-H gerilme titreşimleri ve C=O gerilme titreşimleri azalırken, C=N gerilme titreşimleri zamanla artış göstermelidir.

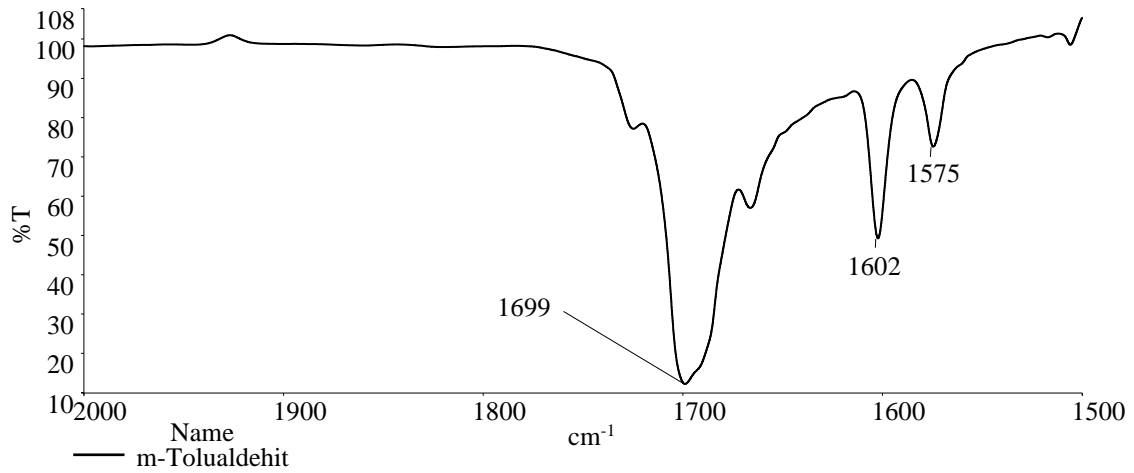
Deneysel olarak, PABA ve m-tolualdehit'in belirli derişimlerde etil alkol içerisindeki çözeltileri hazırlanarak, her birinin IR spektrumları etil alkol backgrounduna (background) karşı ayrı ayrı kaydedildi. Ardından, her iki çözeltiden eşit hacimlerde alınarak karıştırıldı ve bu karışımın ilk spektrumu başlangıç (background) olarak tanımlandı. Reaksiyon ortamının zamana karşı IR spektrumları alınarak analiz edildi. Bu spektrumlarda, piklerde gözlemlenen artışlar (100+ transmitans) ve azalmalar, reaksiyon ürünü oluşumuna bağlı olarak incelendi.

### 3.2.2.2 PABA'nın Deneysel IR Spektrumu

PABA'ya ait deneysel IR spektrumları 3.2.1.2 başlığında incelenmiştir

### 3.2.2.3 m-Tolualdehit'in Deneysel IR Spektrumu

Çözücü olarak kullanılan etilalkol sıvı hücreye enjekte edildi. Background tanımlandı. Sıvı hücre temizlendi. 0,1 M'lık m-tolualdehit çözeltisi sıvı hücresine enjekte edildi, cihaza yerleştirilip IR spektrumu alındı.



Şekil 3.19: m-Tolualdehit'in IR spektrumu

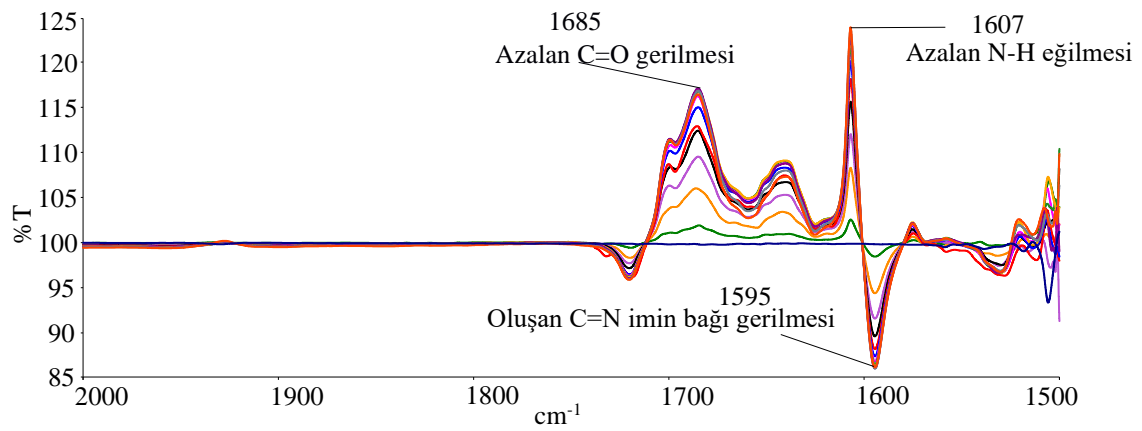
Deneysel IR frekanslarının moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.11'de sunulmuştur.

**Tablo 3.11:** m-Tolualdehit'in deneysel IR spektrum frekansları

m-Tolualdehit'in Deneysel IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1699
Halka gerilme	1602

### 3.2.2.4 Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma

Reaksiyon PABA ve m-tolualdehit ile başlatıldı. Reaksiyon ortamı zamana karşı eşit zaman aralıklarında incelendi.



**Şekil 3.20:** Reaksiyon anı deneysel IR spektrumu

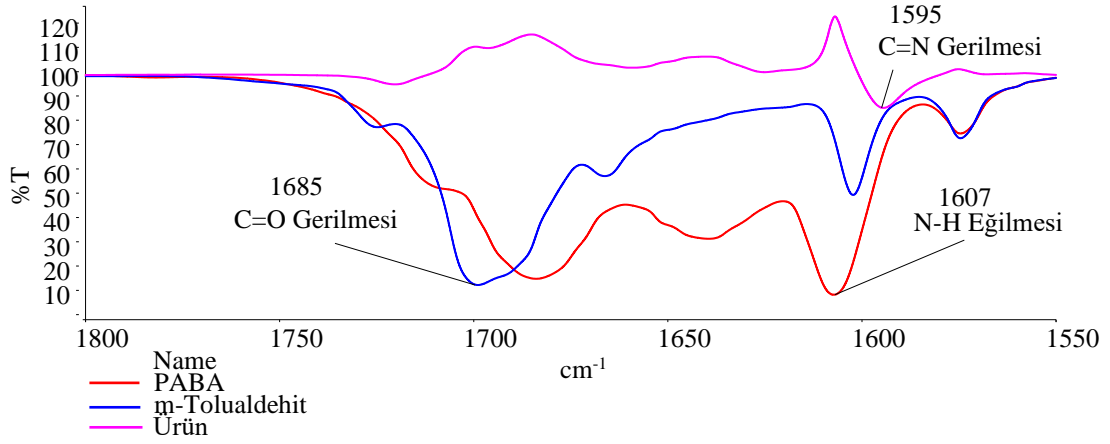
Anlık izlenen reaksiyon sonucu pik şiddeti en fazla grafiğe ait Frekans değerleri Tablo 3.12'de sunulmuştur.

**Tablo 3.12:** Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları

Reaksiyon sonu Deneysel IR Spektrum Frekansları			
Molekül	Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$	%T
m-tolualdehit	C=O gerilme	1685	117
PABA	N-H eğilme	1607	130
İmin	C=N gerilme	1595	86

### 3.2.2.5 PABA, m-Tolualdehit ve Ürünün Alınan IR Spektrumu

Çalışmada PABA ve m-tolualdehit ile gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında, oluşan ürünün IR (infrared) spektrumu PABA ve m-tolualdehit karıştırılarak incelenmiştir. IR spektrum analizinde C=O gerilme, N-H eğilme ve reaksiyon sonucunda oluşan C=N imin bağına ait karakteristik frekanslar tespit edilerek grafik üzerinde işaretlenmiştir.



Şekil 3.21: PABA, m-tolualdehit ve ürünün IR spektrumu

Deneysel IR frekanslarının moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.13’de sunulmuştur.

Tablo 3.13: PABA, m-tolualdehit ve ürünün deneysel IR spektrum frekansları

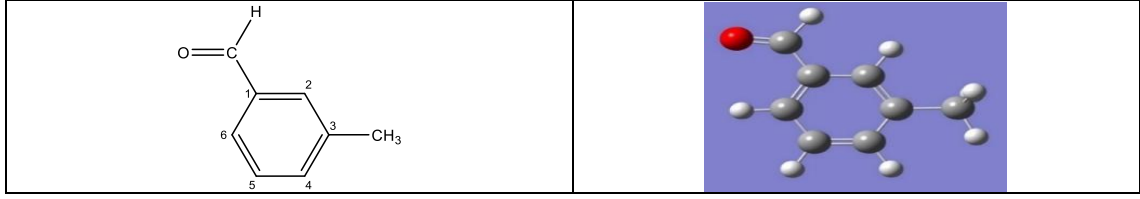
PABA, m-Tolualdehit ve Ürünün IR Spektrum Frekansları		
MADDE	Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>
PABA	N-H eğilme	1607
m-Tolualdehit	C=O gerilme	1685
Ürün	C=N gerilme	1595

### 3.2.2.6 PABA'nın Teorik IR Spektrumu

PABA'nın teorik IR spektrumu 3.2.1.9’de incelenmiştir.

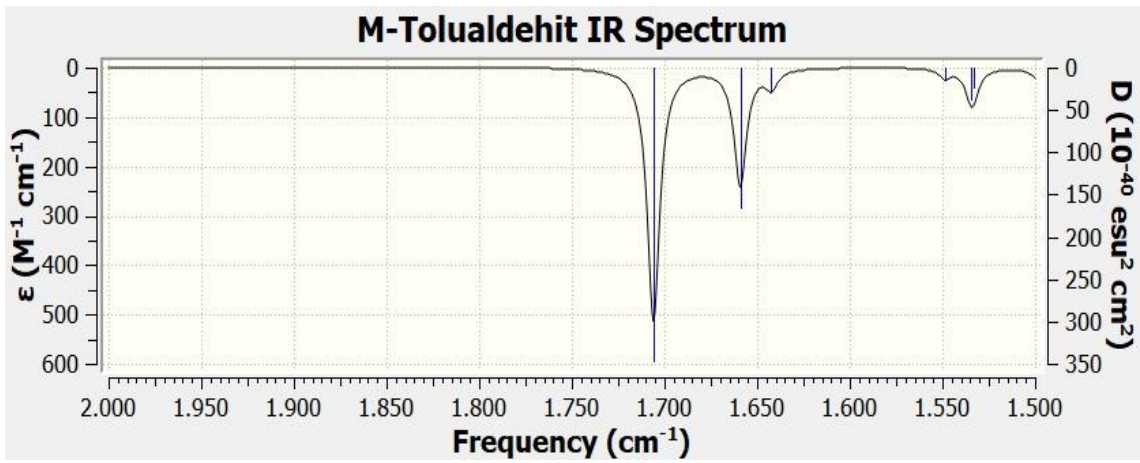
### 3.2.2.7 m-Tolualdehit'in Teorik IR Spektrumu

Teorik IR spektrumu almak için, m-tolualdehit molekülünün geometrisi Chem Bio Draw 12 programı ile çizildi. Molekül geometrisi Şekil 3.22’de sunulmuştur.



**Şekil 3.22:** m-Tolualdehit'in 2D ve 3D molekül formülü

m-Tolualdehit'in 3D yapısı Gaussview 6.0.16 programına aktarıldı. Gaussian 9W ile optimize edilen molekülün teorik IR spektrumu Şekil 3.23'de sunulmuştur.



**Şekil 3.23:** m-Tolualdehit'in teorik IR spektrumu

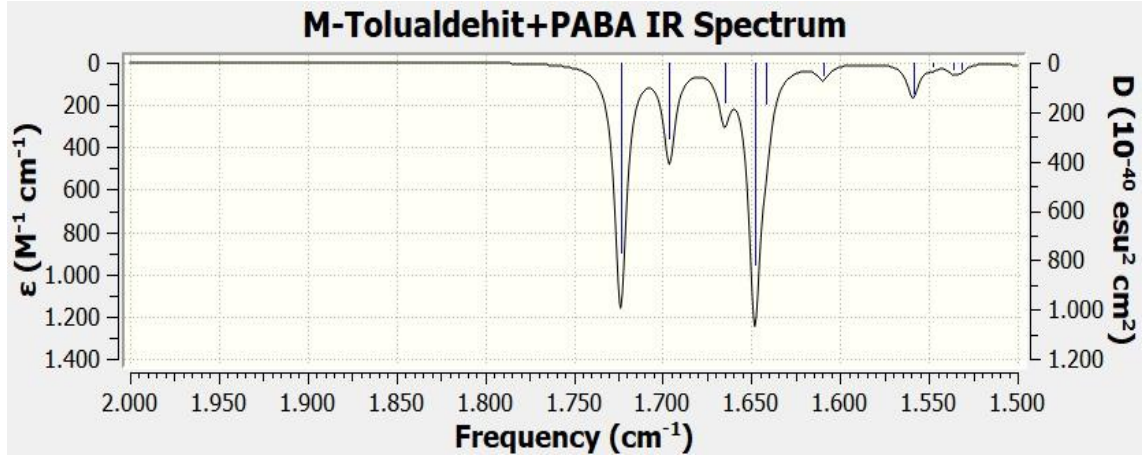
Teorik IR spektrumundaki frekansların hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.14'de verilmiştir.

**Tablo 3.14:** m-Tolualdehit'in teorik IR spektrum frekansları

m-Tolualdehit'in Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1706
Halka gerilme	1659

### 3.2.2.8 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu

Gauss View programı ile elde edilen bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 3.24'deki gibidir.



Şekil 3.24: Ürünün teorik IR grafiği

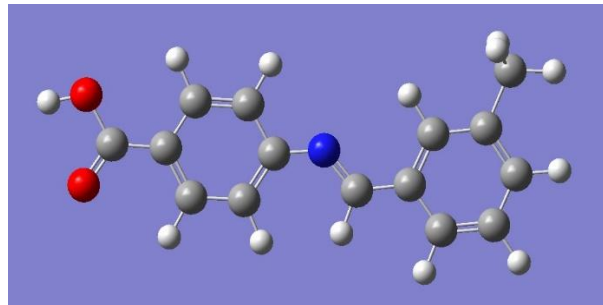
Teorik IR frekanslarının moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.15’de sunulmuştur.

Tablo 3.15: Ürünün teorik IR spektrum frekansları

Ürünün Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1724
Halka gerilme	1696
C=N gerilme	1648

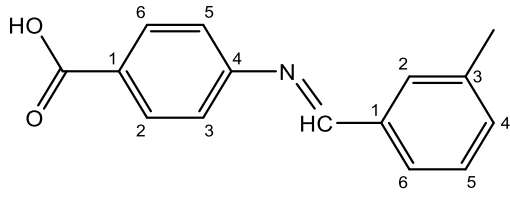
### 3.2.2.9 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik

Chem 3D programı ile oluşturulan molekül yapısı.



Şekil 3.25: (E)-4-((3-metilbenzilidin)amino)benzoikasit’in molekül formülü

ChemBio12 programı tarafından adlandırılan IUPAC adı, hesaplanan fiziksel özellikleri ve molekül formülü Şekil 3.26’da sunulmuştur.



(*E*)-4-((3-metilbenzilidin)amino)benzoik asit  
 Chemical Formula: C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>  
 Exact Mass: 239,09  
 Molecular Weight: 239,27  
 m/z: 239.09 (100.0%), 240.10 (16.2%), 241.10 (1.2%)  
 Elemental Analysis: C, 75.30; H, 5.48; N, 5.85; O, 13.37

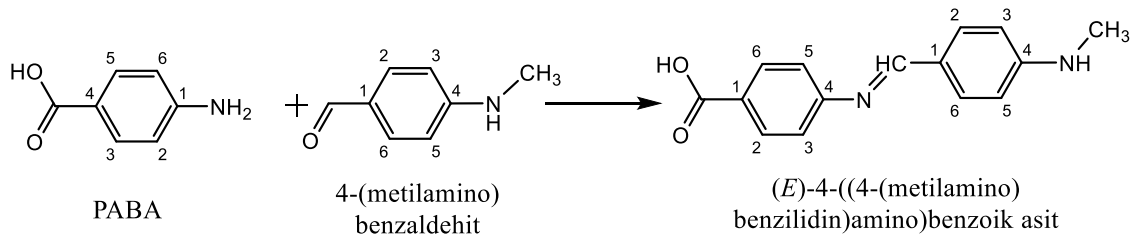
**Şekil 3.26:** (*E*)-4-((3-metilbenzilidin)amino)benzoik asit molekülünün yapı formülü.

### 3.2.3 PABA ve 4-Metilaminobenzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi

PABA ve 4-metilaminobenzaldehit reaksiyonu hem deneysel hem de teorik olarak IR spektrum grafikleri incelenmiştir.

#### 3.2.3.1 PABA ve 4-Metilaminobenzaldehit'in Reaksiyon Denklemi

Reaksiyon denklemi:



**Şekil 3.27:** PABA ve 4-metilaminobenzaldehit'in reaksiyon denklemi

Reaksiyonda PABA'nın amino (-NH<sub>2</sub>) ucu ile 4-metilaminobenzaldehit'in karbonil (C=O) ucu etkileşerek imin (C=N) bağı oluşturur.

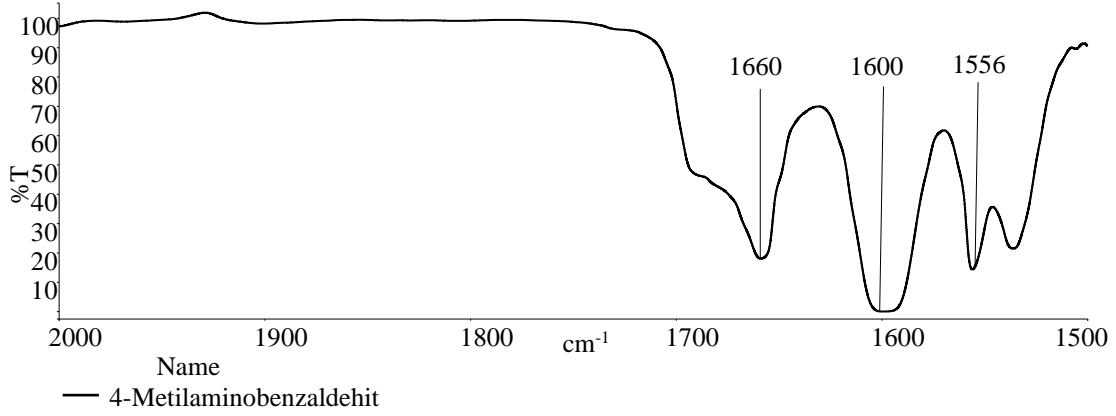
Öncelikle PABA ve 4-metilaminobenzaldehit'in uygun çözeltileri hazırlanmış ve her birinin etil alkol backgrounduna karşı deneysel olarak ayrı ayrı IR spektrumları alınmıştır. Her iki çözeltiden eşit oranda karıştırılarak reaksiyonun başlangıç anı background tanımlandı. Reaksiyon ortamının zamana karşı IR spektrumları alındı. Piklerde oluşan artma (ürün oluşumu ile yeni piklerin ortaya çıkması) ve azalmalar (negatif transmitans-başlangıç maddelerinde azalma) incelendi.

#### 3.2.3.2 PABA'nın Deneysel IR Spektrumu

PABA'ya ait deneysel IR spektrumları 3.2.1.2 başlığında incelenmiştir

### 3.2.3.3 4-Metilaminobenzaldehyt'in Deneysel IR Spektrumu

Çözücü olarak kullanılan etilalkol sıvı hücreye enjekte edildi. Background tanımlandı. Sıvı hücre temizlendi. 0,1 M'lık 4-metilaminobenzaldehyt çözeltisi sıvı hücresine enjekte edildi, cihaza yerleştirilip IR spektrumu alındı.



Şekil 3.28: 4-Metilaminobenzaldehyt'in IR spektrumu

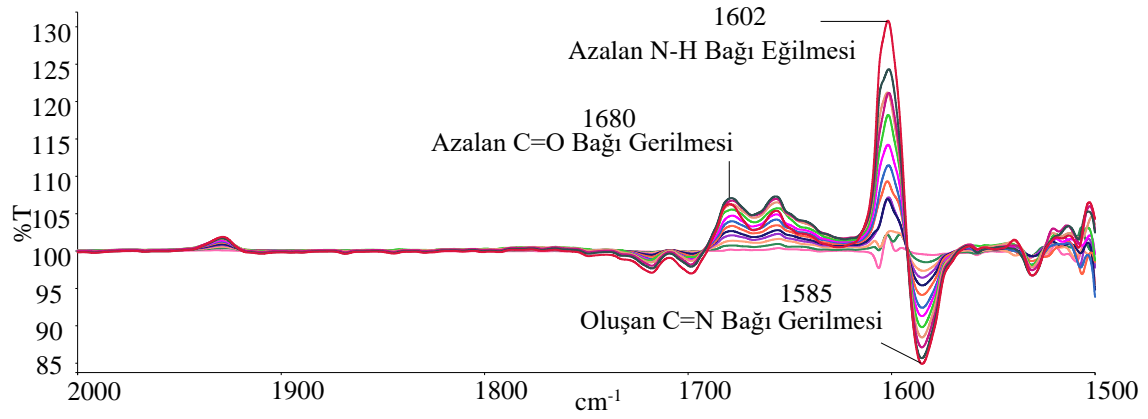
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.16'da sunulmuştur.

Tablo 3.16: 4-Metilaminobenzaldehyt'in deneysel IR spektrum frekansları

4-metilaminobenzaldehyt'in Deneysel IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1660
N-H Eğilme	1600
Halka gerilme	1556

### 3.2.3.4 Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma

Reaksiyon PABA ve 4-metilaminobenzaldehyt ile başlatıldı. Reaksiyon ortamı zamana karşı eşit zaman aralıklarında incelendi.



**Şekil 3.29:** PABA ve 4-metilaminobenzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları

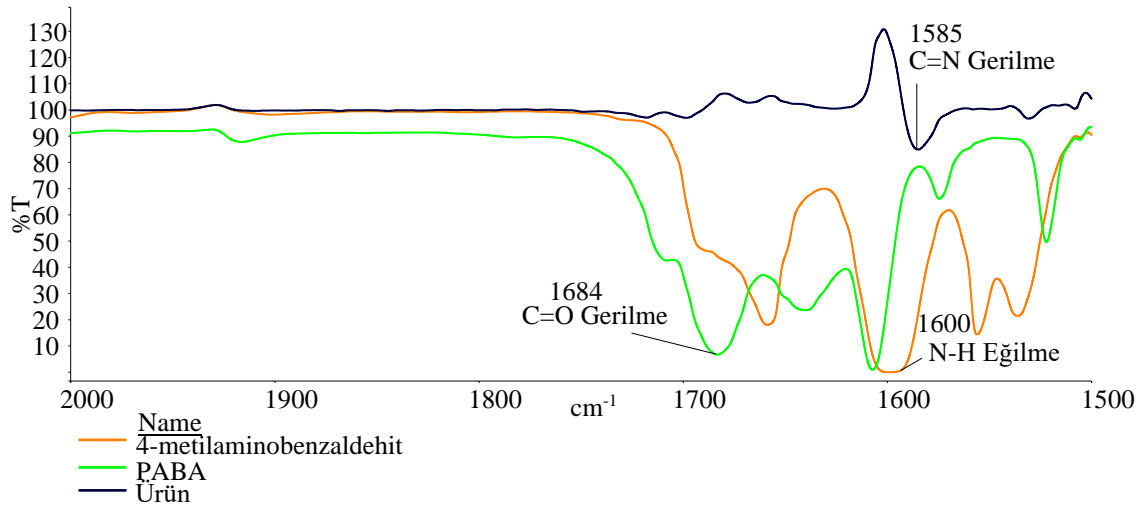
Reaksiyon sonucu pik şiddeti en fazla grafiğe ait Frekans ve %T değerleri Tablo 3.17'de sunulmuştur.

**Tablo 3.17:** Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları

Reaksiyon Sonu Deneysel IR Spektrum Frekansları		
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$	%T
C=O gerilme	1680	108
N-H eğilme	1602	184
C=N gerilme	1585	67

### 3.2.3.5 PABA, 4-Metilaminobenzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu

Çalışmada PABA ve 4-metilaminobenzaldehit ile gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında, oluşan ürünün IR (infrared) spektrumu PABA'nın ve 4-metilaminobenzaldehit'in IR spektrumları ile karşılaştırılarak incelenmiştir. IR spektrum analizinde C=O gerilme, N-H eğilme ve reaksiyon sonucunda oluşan C=N imin bağına ait karakteristik gerilme frekansları tespit edilerek Şekil 3.30'daki grafik üzerinde işaretlenmiştir.



**Şekil 3.30:** PABA, 4-metilaminobenzaldehyt ve ürünün IR spektrumu

Deneyisel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.18’de sunulmuştur.

**Tablo 3.18.** PABA, 4-metilaminobenzaldehyt ve ürünün deneysel IR spektrum frekansları

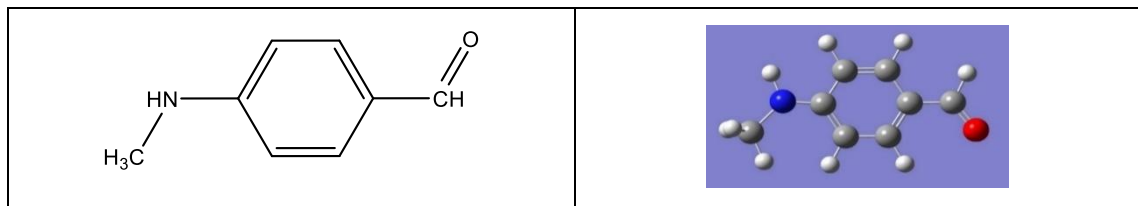
PABA, 4-Metilaminobenzaldehyt ve Ürünün Deneysel IR Spektrum Frekansları		
MADDE	Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>
PABA	N-H eğilme	1600
4-Metilamino benzaldehyt	C=O gerilme	1684
Ürün	C=N gerilme	1585

### 3.2.3.6 PABA’nın Teorik IR Spektrumu

PABA’nın teorik IR spektrumu 3.2.1.9’de incelenmiştir.

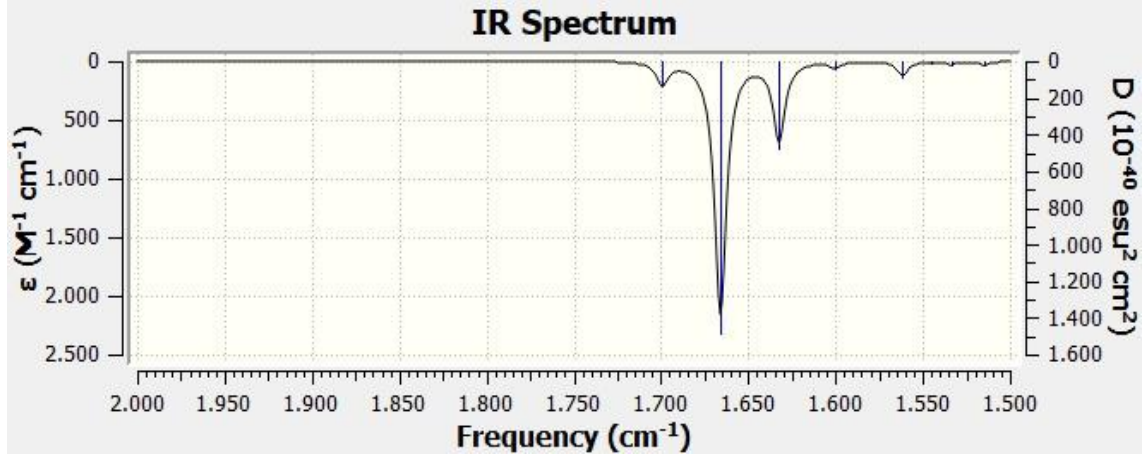
### 3.2.3.7 4-Metilaminobenzaldehyt’in Teorik IR Spektrumu

Teorik olarak 4-metilaminobenzaldehyt’in IR spektrumu alındı. Molekül geometrisi Şekil 3.31’de sunulmuştur.



**Şekil 3.31:** 4-Metilaminobenzaldehyt’in 2D ve 3D molekül formülü

3D molekül, Gaussian 9W programı kullanılarak optimize edildi. Gauss View 6.0.16 programı kullanılarak teorik olarak IR spektrumu alındı. Elde edilen IR spektrumu Şekil 3.32’de sunulmuştur.



Şekil 3.32: 4-Metilaminobenzaldehyt’in teorik IR spektrumu

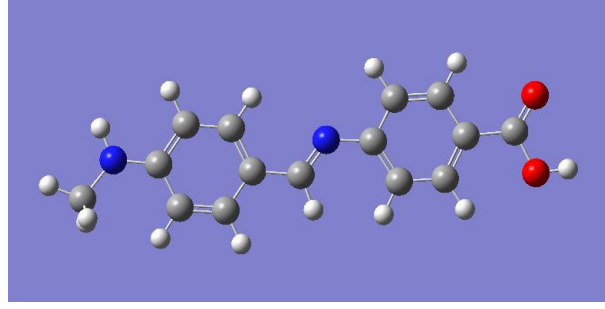
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.19’da sunulmuştur.

Tablo 3.19: 4-Metilaminobenzaldehyt’in teorik IR spektrum frekansları

4-Metilaminobenzaldehyt’in Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1666
Halka gerilme	1699
N-H eğilme	1632

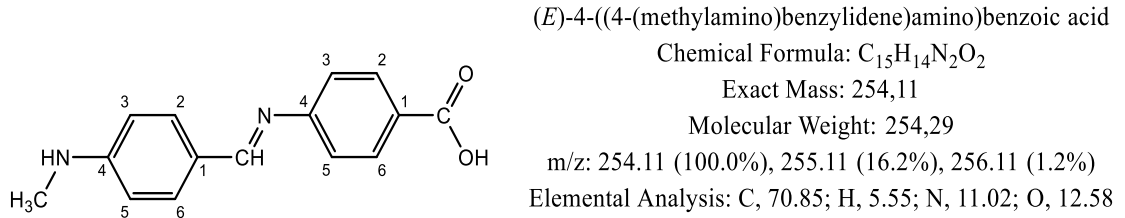
### 3.2.3.8 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik

Chem 3D programı ile oluşturulan molekül yapısı.



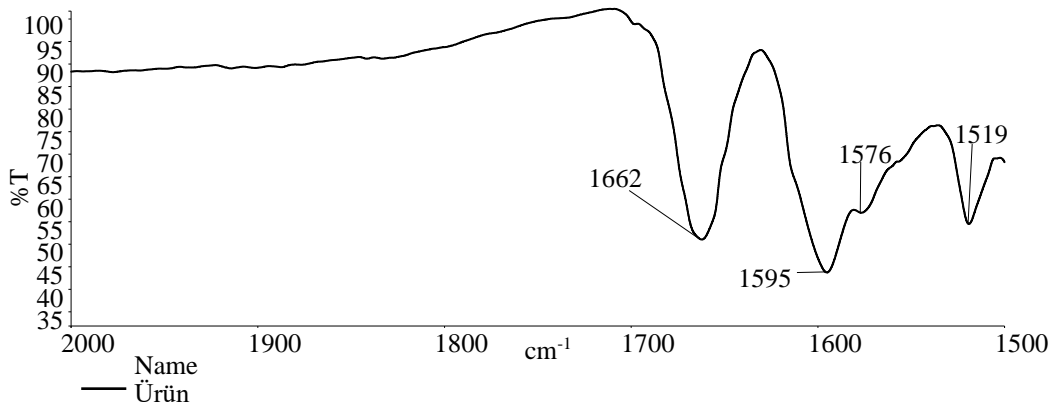
Şekil 3.33: (E)-4-((4-metilamino)benzilidin)amino)benzoikasit

ChemBio12 programı tarafından adlandırılan IUPAC adı, hesaplanan fiziksel özellikleri ve molekül formülü Şekil 3.34’de sunulmuştur.



Şekil 3.34: (E)-4-((4-metilamino)benzilidin)amino)benzoikasit molekülünün yapı formülü

### 3.2.3.9 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 3.35: Ürünün IR grafiği

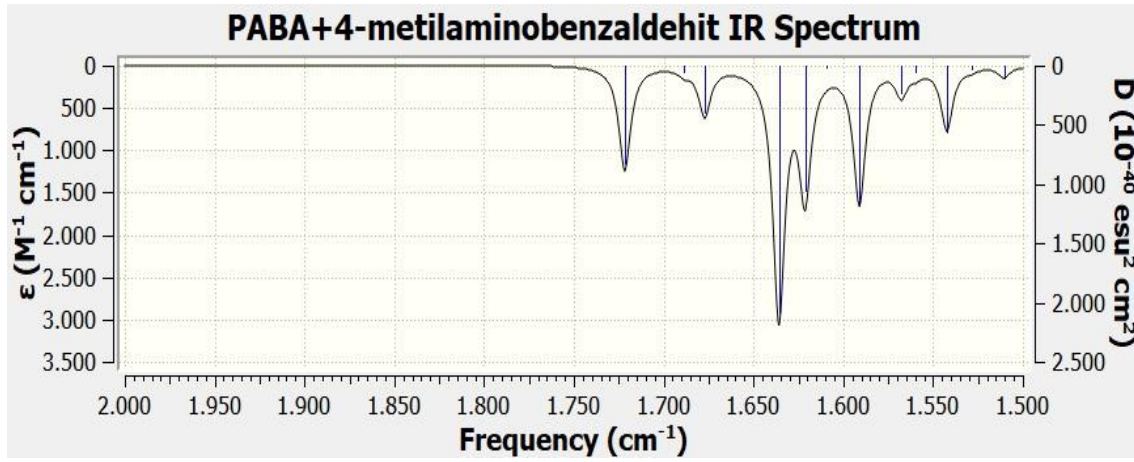
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.20’de sunulmuştur.

**Tablo 3.20:** Ürünün IR spektrum frekansları

Ürünün IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1662
Halka gerilme	1576
C=N gerilme	1595

### 3.2.3.10 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu

Gauss View programı ile elde edilen ürüne ait IR spektrumu Şekil 3.36'da sunulmuştur.



**Şekil 3.36:** Ürünün teorik IR grafiği

Teorik olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.21'de sunulmuştur.

**Tablo 3.21:** Ürünün teorik IR spektrum frekansları

Ürünün Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1721
Halka gerilme	1677
C=N gerilme	1635

### 3.3 PHBA'nın Aldehitlerle Reaksiyonuna Ait FTIR ve Teorik IR Spektrumları

PHBA'nın

- Benzaldehit
- 4-Metilaminobenzaldehit
- 3-Hidroksibenzaldehit
- 3,4-Dihidroksibenzaldehit

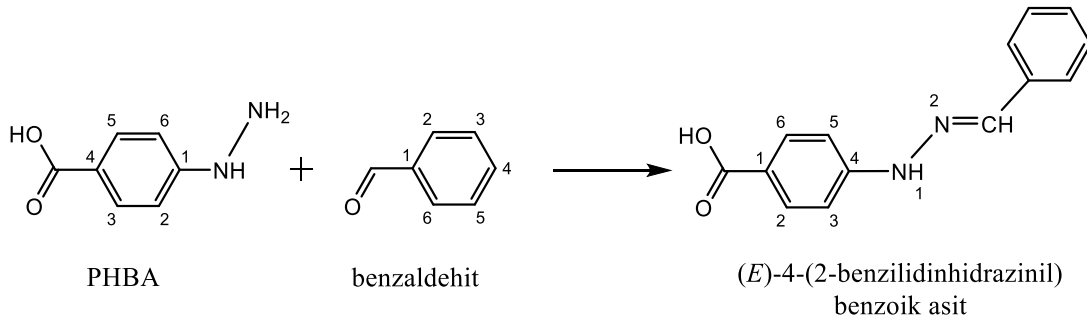
ile olan reaksiyonları deneysel ve teorik olarak incelenmiştir.

#### 3.3.1 PHBA ve Benzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi

PHBA ve benzaldehit'den oluşan reaksiyonun hem deneysel hem de teorik olarak IR grafikleri oluşturuldu ve incelendi.

##### 3.3.1.1 PHBA ve Benzaldehit'in Reaksiyon Denklemi

Reaksiyon denklemi:



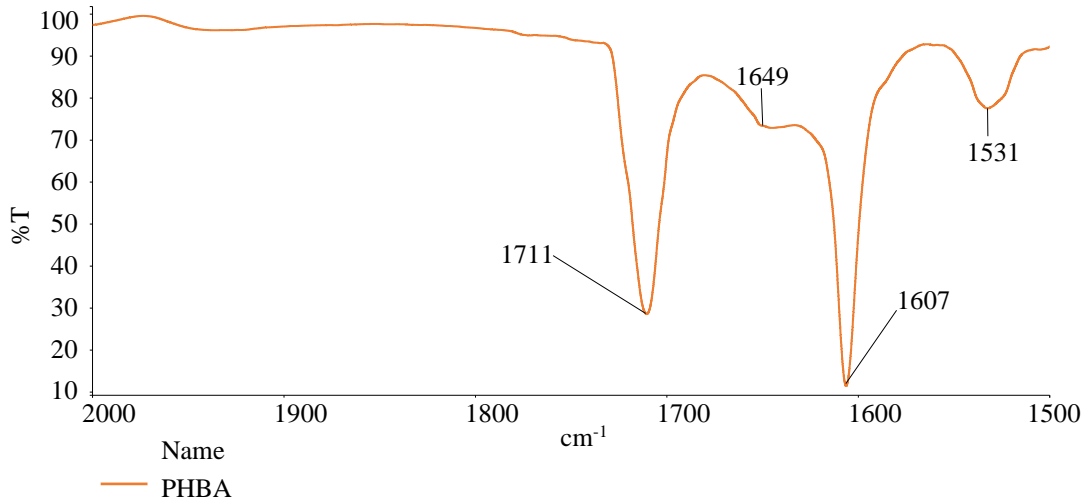
Şekil 3.37: PHBA ve benzaldehit'in reaksiyon denklemi

Reaksiyonda PHBA'nın amino (-NH<sub>2</sub>) ucu ile benzaldehitin karbonil (C=O) ucu etkileşerek imin (C=N) bağı oluşturur. Bu durumda N-H titreşimleri ve C=O titreşimleri azalırken C=N titreşimleri zamanla artmalıdır.

PHBA'nın ve benzaldehit'in belirli derişimlerde etil alkol backgrounduna karşı deneysel olarak ayrı ayrı IR spektrumları alındı. Bu her iki çözeltiden eşit oranda karıştırılarak başlangıç anı background tanımlandı. Reaksiyon ortamının zamana karşı IR spektrumları alındı. Piklerde oluşan artma (100+) transmittans ve azalmalar (ürün oluşumu) incelendi.

### 3.3.1.2 PHBA'nın Deneysel IR Spektrumu

Çözücü olarak kullanılan etilalkol sıvı hücreye enjekte edildi. Background tanımlandı. Çözücüden gelen pikler engellendi. Sıvı hücreye etilalkol ile hazırlanan 0,1M'lık PHBA çözeltisi temiz bir şırınga yardımıyla enjekte edildi. Cihaza yerleştirilip IR spektrumu alındı. Bu işlemle sadece PHBA'ya ait IR spektrumu elde edildi.



Şekil 3.38: PHBA'nın deneysel IR spektrumu

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.22'de sunulmuştur.

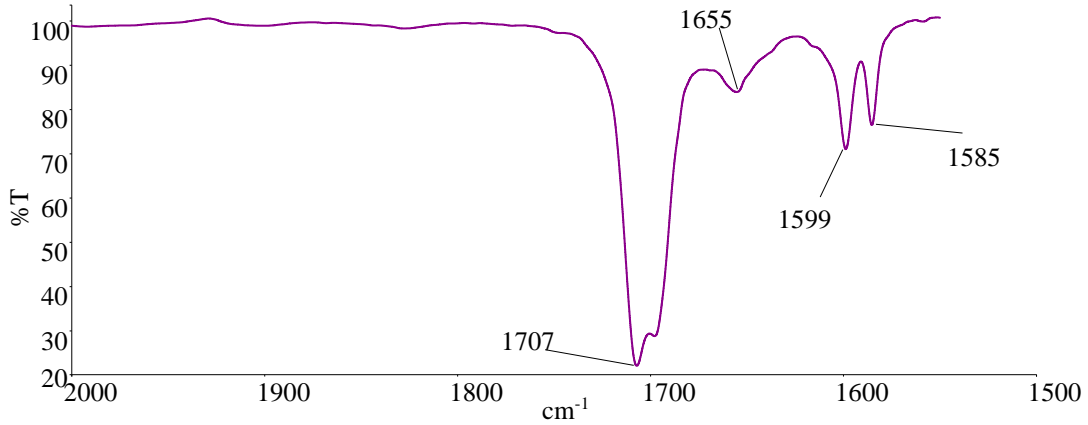
Tablo 3.22: PHBA'nın deneysel IR spektrum frekansları

PHBA'nın Deneysel IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>
C=O gerilme	1711
Halka gerilme	1649
N-H eğilme	1607

IR grafiğinden elde edilen sonuçlardan C=O gerilme frekansının 1711 cm<sup>-1</sup>'de, N-H eğilme (makaslama) frekansının 1607 cm<sup>-1</sup>'de pik verdiği görülmektedir. Reaksiyon ortamı inceleme de bu piklerde azalma olması beklenir.

### 3.3.1.3 Benzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu

Çözücü olarak kullanılan etilalkol sıvı hücreye enjekte edildi. Background tanımlandı. Sıvı hücre temizlendi. 0,1 M'lık benzaldehit çözeltisi sıvı hücresine enjekte edildi, cihaza yerleştirilip IR spektrumu alındı.



Şekil 3.39: Benzaldehit'in deneysel IR spektrumu

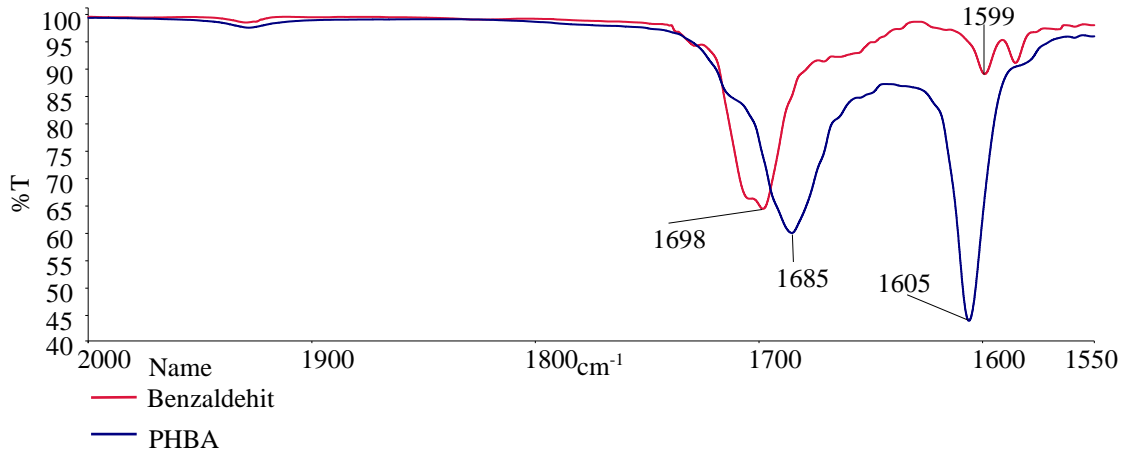
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.23'de sunulmuştur.

Tablo 3.23: Benzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları

Benzaldehit'in Deneysel IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>
C=O gerilme	1707
Halka gerilme	1599

IR grafiğinden elde edilen sonuçlardan C=O gerilme frekansının 1707 cm<sup>-1</sup>'de pik verdiği görülmektedir. Reaksiyon izlemede bu pikin zamanla azalması beklenir.

### 3.3.1.4 Giriş Maddelerinin Başlangıç IR Spektrumu



Şekil 3.40: PHBA ve benzaldehit'in başlangıç IR spektrumu

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.24'de sunulmuştur.

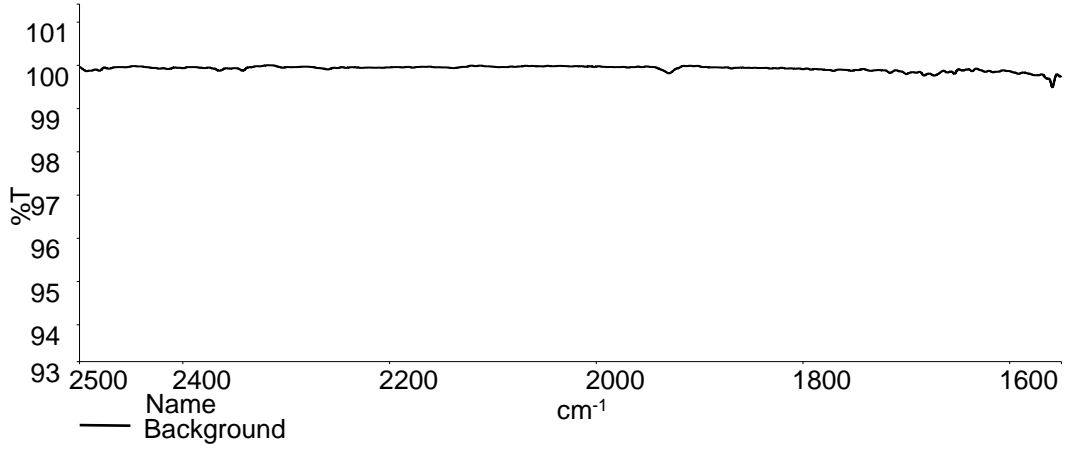
Tablo 3.24: PHBA ve benzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları

PHBA ve Benzaldehit'in Deneysel IR Spektrum Frekansları		
Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>	
	PHBA	Benzaldehit
C=O gerilme	1685	1698
N-H eğilme	1605	

Giriş maddelerinden gelen pikleri engellemek için background tanımlandı.

### 3.3.1.5 Background Tanımlama

Giriş maddeleri karıştırıldıktan sonra karışım background olarak tanımlandı. Bu işlem çözücü ve reaktiflerden gelecek pikleri önlemek için yapıldı ve Şekil 3.41'de gösterildi.



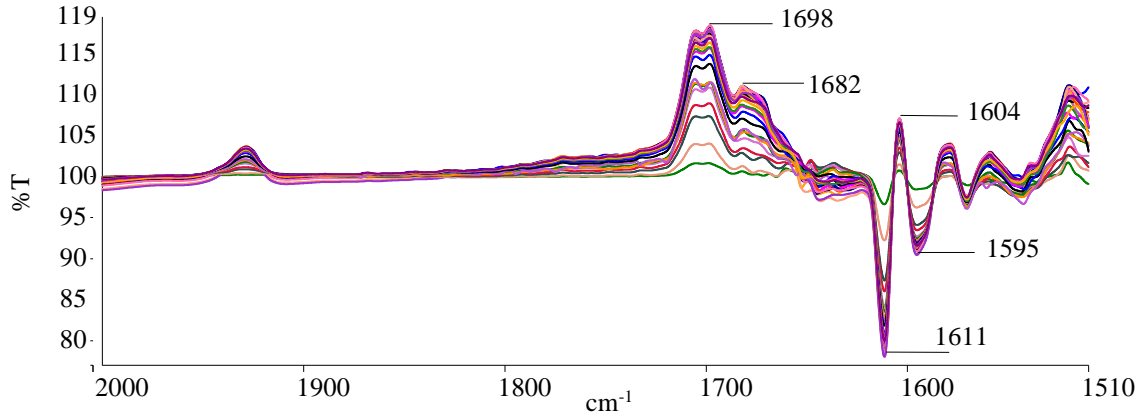
**Şekil 3.41:** Reaksiyon başlangıcı background IR grafiği

Zaman ilerledikçe, reaksiyon gerçekleşeceğinden oluşan bağların pikleri background çizgisinin altında, kopan bağların pikleri ise üzerinde oluşur. Piklerin yerlerine bakılarak oluşan ve kopan bağlar belirlenebilir.

### 3.3.1.6 Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma

Reaksiyon başladıktan sonra belirli zaman aralıklarında IR spektrumları alındı. Reaksiyon sonu alınan IR spektrumu ile başlangıçtaki IR spektrumu karşılaştırıldı. Background çizgisinin üzerinde oluşan pikler C=O ve N-H bağlarının koptuğunu, altında oluşan pikler ise C=N imin bağının oluştuğunu gösterdi. Bu sonuç ile imin bağının oluştuğundan emin olundu.

Sıvı hücre etilalkol ile temizlendi. Çalışma aralığı 2000-1500 cm<sup>-1</sup> olarak ayarlandı. Giriş maddelerinden 5'er mL alınarak temiz bir beherde karıştırıldı ve süre başlatıldı. Karışım temizlenen sıvı hücreye enjekte edildi. IR spektrumu alındı. Background tanımlandı. Belirli zaman aralıklarında IR spektrumları alınarak kaydedildi. Reaksiyona ait IR spektrum grafiği Şekil 3.42'da gösterildi.



**Şekil 3.42:** PHBA ve benzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları

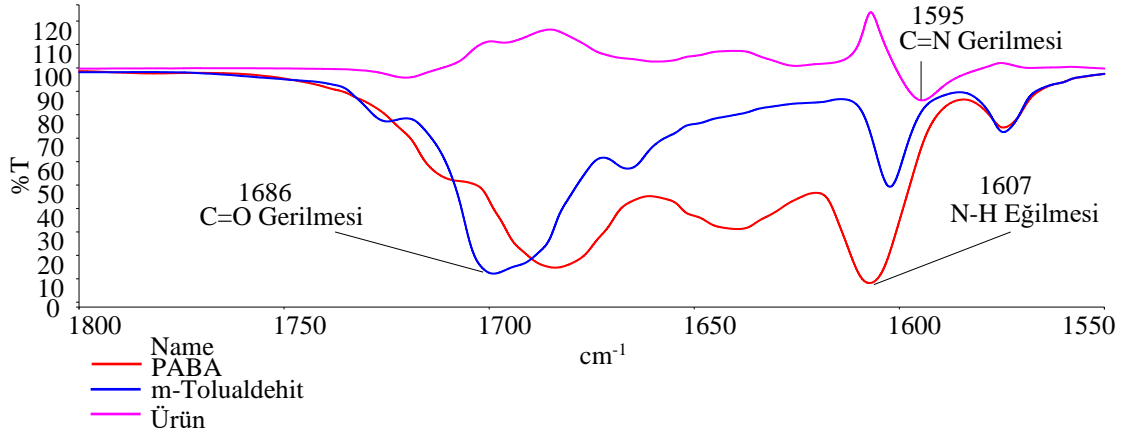
1698  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikteki artış, reaksiyona giren benzaldehit'in C=O bağının kırılmasından, 1604  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikteki artış N-H bağının kırılmasından kaynaklanmaktadır. 1611  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikteki azalma ise C=N imin bağının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar, reaksiyonun gerçekleştiğini ve anlık olarak izlenebildiğini gösterdi.

Reaksiyon sonucu pik şiddeti en fazla grafiğe ait Frekans değerleri Tablo 3.25'de sunulmuştur.

**Tablo 3.25:** Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları

Reaksiyon Sonu Deneysel Deneysel IR Spektrum Frekansları		
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$	%T
C=O gerilme	1698	114
N-H eğilme	1604	106
C=N gerilme	1611	85

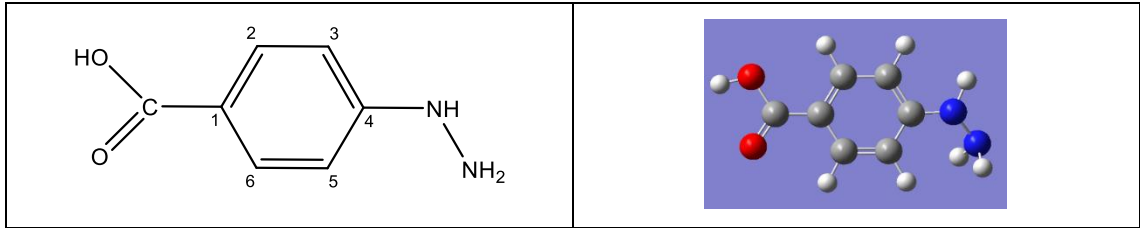
### 3.3.1.7 PHBA, Benzaldehit ve Ürünün IR Spektrumları



Şekil 3.43: PHBA, benzaldehit ve ürünün IR grafiği

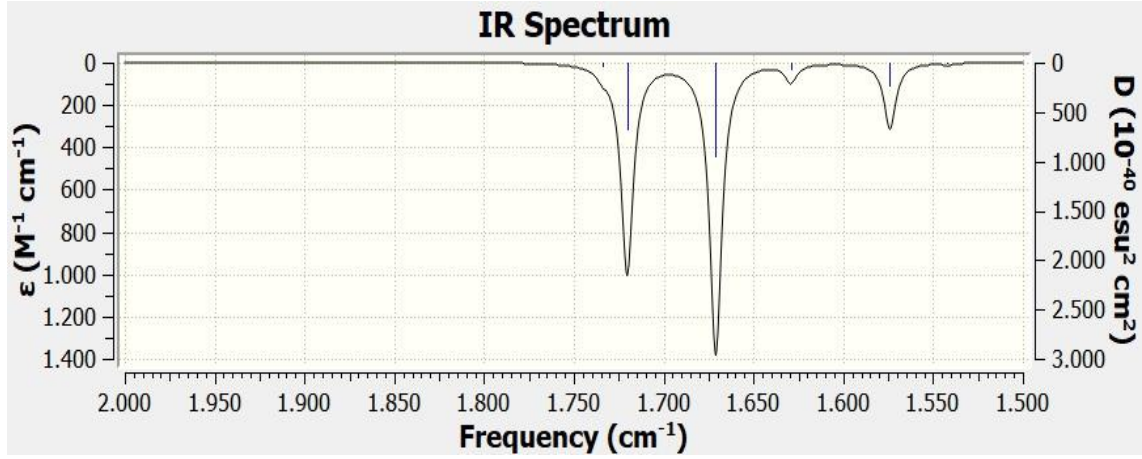
### 3.3.1.8 PHBA'nın Teorik IR Spektrumu

Molekül geometrisi Chem Bio Draw ile çizilerek Şekil 3.44'de sunulmuştur.



Şekil 3.44: PHBA'nın 2D ve 3D molekül formülü

3D molekül, Gaussian 9W programına aktarıldı. Gauss View 6.0.16 programı çalıştırılarak IR spektrumu teorik olarak alındı. Elde edilen IR spektrumu Şekil 3.45'de sunulmuştur.



Şekil 3.45: PHBA'nın teorik IR spektrumu

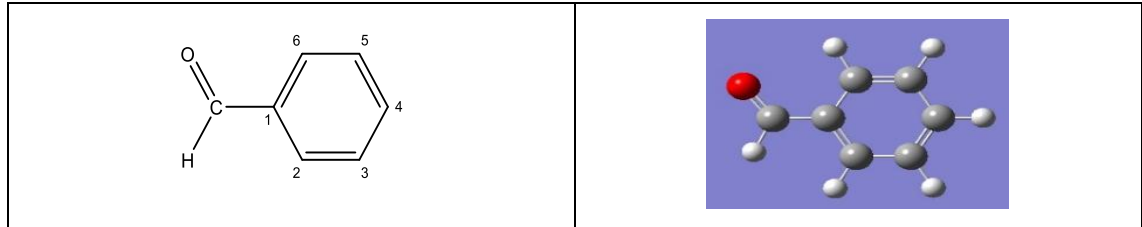
Teorik olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.26'da sunulmuştur.

Tablo 3.26: PHBA'nın teorik IR spektrum frekansları

PHBA'nın Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1720
Halka gerilme	1573
N-H eğilme	1670

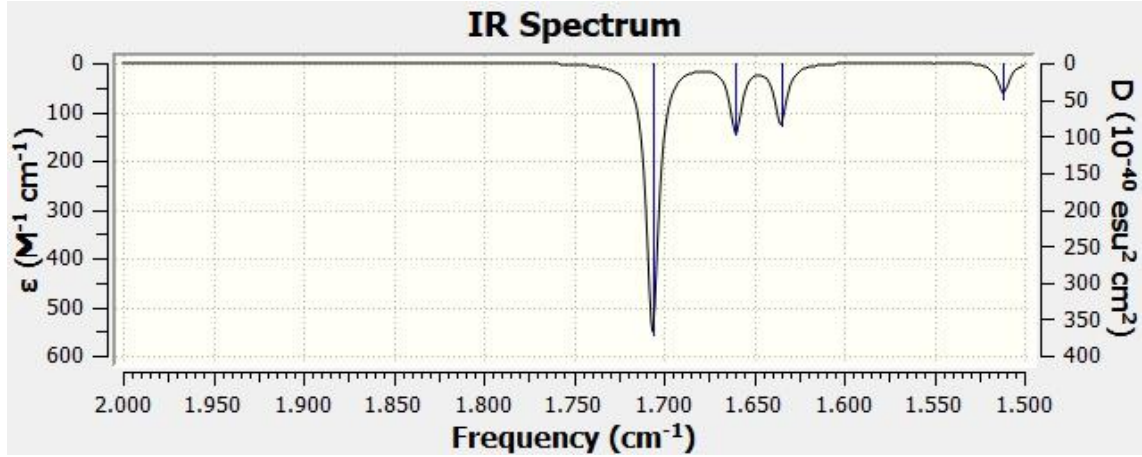
### 3.3.1.9 Benzaldehit'in Teorik IR Spektrumu Alma Yöntemi

Teorik olarak IR spektrumu alma işlemi, molekül geometrisinin Chem Bio Draw 12 programı ile çizimi yapılarak başlandı. Molekül geometrisi Şekil 3.46'de sunulmuştur.



Şekil 3.46: Benzaldehit'in 2D ve 3D molekül formülü

Benzaldehit molekülü 3D olarak Gaussview 6.0.16 programına aktarıldı. Gaussian 9W programı kullanılarak optimize edildi. Gauss View 6.0.16 programı kullanılarak teorik olarak IR spektrumu alındı. Elde edilen IR spektrumu Şekil 3.47'deki sunulmuştur.



Şekil 3.47: Benzaldehit'in teorik IR spektrumu

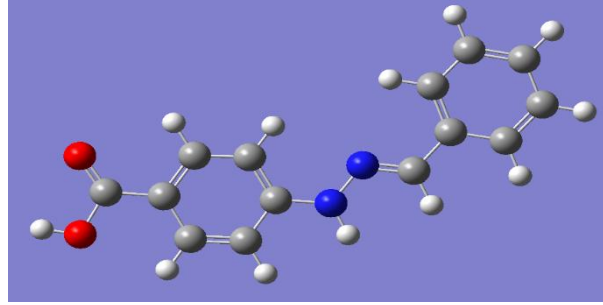
Teorik olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.27'de sunulmuştur.

Tablo 3.27: Benzaldehit'in teorik IR spektrum frekansları

Benzaldehit'in Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1706
Halka gerilme	1660

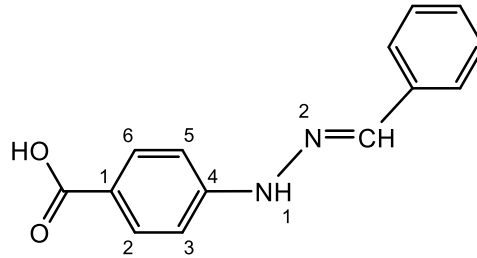
### 3.3.1.10 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik

Reaksiyon sonucu oluşan bileşiğin Chem 3D programı ile elde edilen molekül yapısı Şekil 3.48’de sunulmuştur.



Şekil 3.48: (E)-4-((3-metilbenzilidin)amino)benzoik asit molekül formülü

ChemBio12 programı tarafından adlandırılan, hesaplanan özellikleri ve molekülünün IUPAC ismi Şekil 3.49’de sunulmuştur.



(E)-4-((2-benzylidene)hydrazineyl)benzoic acid

Chemical Formula: C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Exact Mass: 240,09

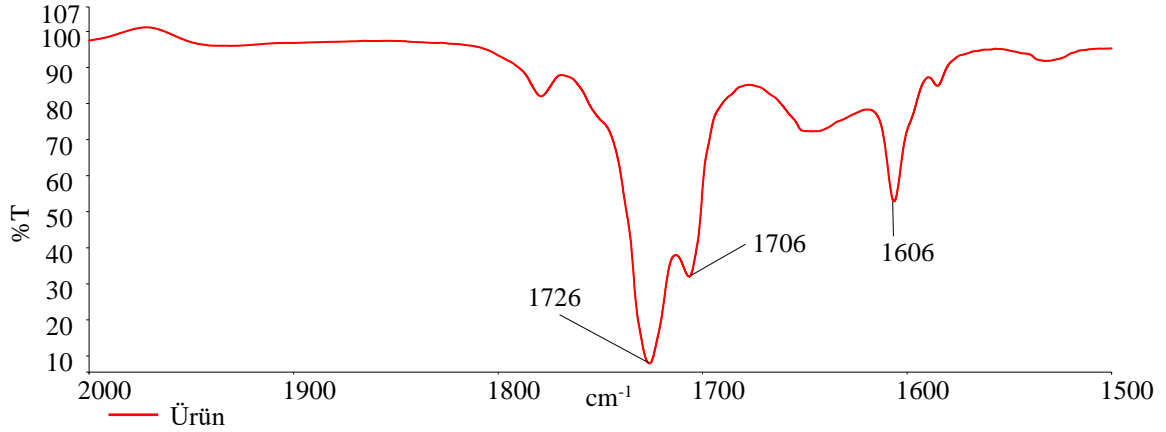
Molecular Weight: 240,26

m/z: 240.09 (100.0%), 241.09 (15.1%), 242.10 (1.1%)

Elemental Analysis: C, 69.99; H, 5.03; N, 11.66; O, 13.32

Şekil 3.49: (E)-4-((2-benzilidin)hidrazinil)benzoik asit molekülünün yapı formülü

### 3.3.1.11 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu



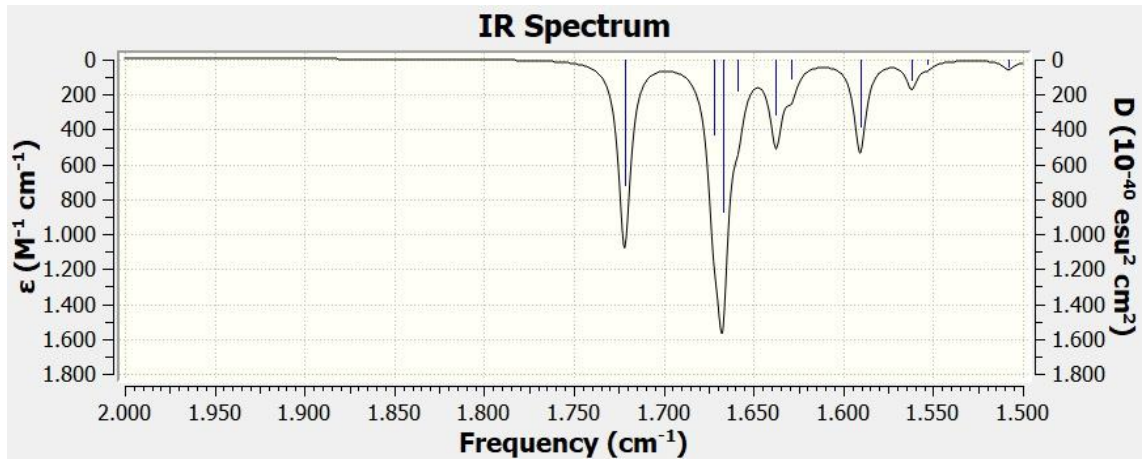
Şekil 3.50: Ürünün IR grafiği

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.28’de sunulmuştur.

Tablo 3.28: Ürünün IR spektrum frekansları

Ürünün IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1726
Halka gerilme	1706
C=N gerilme	1606

### 3.3.1.12 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu



Şekil 3.51: Ürünün teorik IR grafiği

Teorik olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.29’da sunulmuştur.

**Tablo 3.29:** Ürünün teorik IR spektrum frekansları

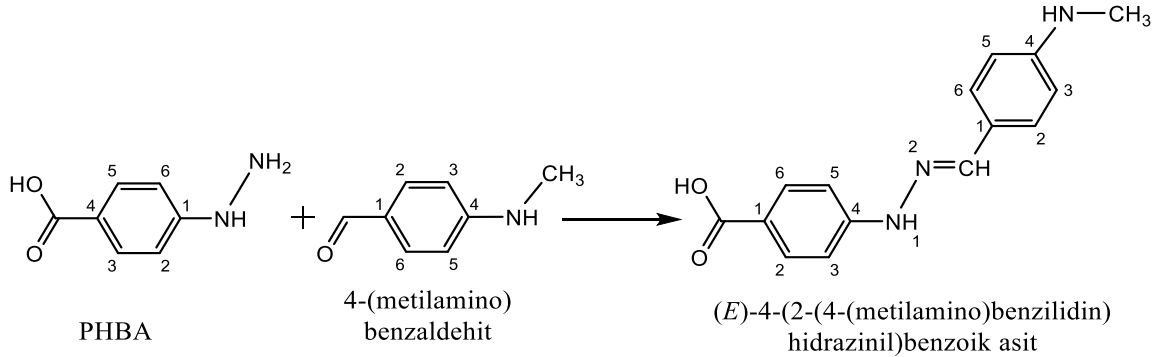
Ürünün Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1721
Halka gerilme	1628
C=N gerilme	1658

### 3.3.2 PHBA ve 4-Metilaminobenzaldehyt Reaksiyonunun İncelenmesi

PHBA ve 4-metilaminobenzaldehyt reaksiyonu hem deneysel hem de teorik olarak IR spektrum grafikleri incelenmiştir.

#### 3.3.2.1 PHBA ve 4-Metilaminobenzaldehyt’in Reaksiyon Denklemi

Reaksiyon denklemi:



**Şekil 3.52:** PHBA ve 4-metilaminobenzaldehyt’in reaksiyon denklemi

Reaksiyonda PHBA’nın amino ( $-\text{NH}_2$ ) ucu ile 4-metilaminobenzaldehyt’in karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) ucu etkileşerek imin ( $\text{C}=\text{N}$ ) bağı oluşturur.

Öncelikle PHBA ve 4-metilaminobenzaldehit'in uygun çözeltileri hazırlanmış ve her birinin etil alkol backgrounduna karşı deneysel olarak ayrı ayrı IR spektrumları alınmıştır. Her iki çözeltiden eşit oranda karıştırılarak reaksiyonun başlangıç anı background tanımlandı. Reaksiyon ortamının zamana karşı IR spektrumları alındı. Piklerde oluşan artma (ürün oluşumu ile yeni piklerin ortaya çıkması) ve azalmalar (negatif transmitans-başlangıç maddelerinde azalma) incelendi.

### 3.3.2.2 PHBA'nın Deneysel IR Spektrumu

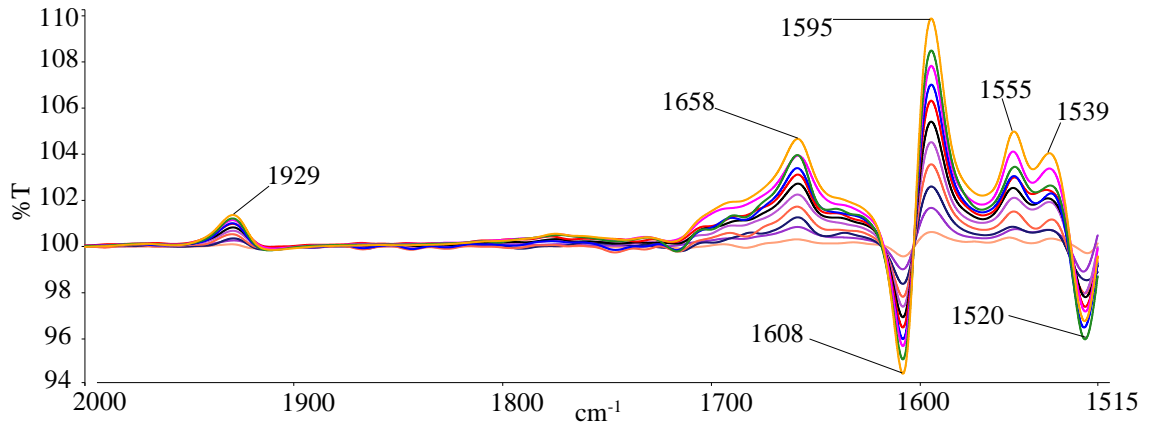
PHBA'ya ait deneysel IR spektrumları 3.3.1.2 başlığında incelenmiştir

### 3.3.2.3 4-Metilaminobenzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu

4-Metilaminobenzaldehit'in deneysel IR spektrumları 3.2.3.3 başlığında incelenmiştir.

### 3.3.2.4 Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma

Reaksiyon PHBA ve 4-metilaminobenzaldehit ile başlatıldı. Reaksiyon ortamı zamana karşı eşit zaman aralıklarında incelendi.



**Şekil 3.53:** PHBA ve 4-metilaminobenzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları

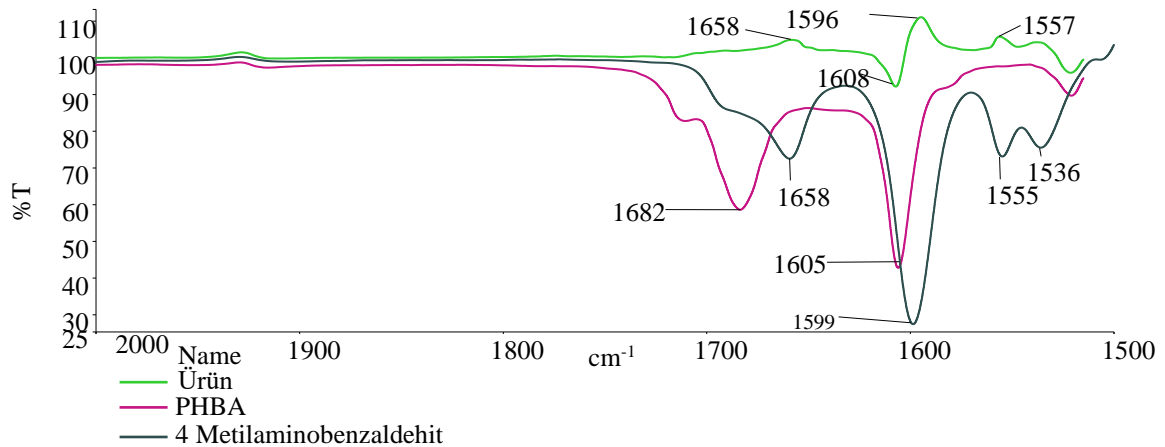
Reaksiyon sonucu pik şiddeti en fazla grafiğe ait Frekans değerleri Tablo 3.30'da sunulmuştur.

**Tablo 3.30:** Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları

Reaksiyon Sonu Deneysel Deneysel IR Spektrum Frekansları		
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$	%T
C=O gerilme	1658	105
N-H eğilme	1595	125
C=N gerilme	1608	78

### 3.3.2.5 PHBA, 4-Metilaminobenzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu

Çalışmada PHBA ve 4-metilaminobenzaldehit ile gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında, oluşan ürünün IR (infrared) spektrumu PHBA ve 4-metilaminobenzaldehit ile karşılaştırılarak incelenmiştir. IR spektrum analizinde C=O gerilme, N-H eğilme ve reaksiyon sonucunda oluşan C=N imin bağına ait karakteristik frekanslar tespit edilerek Şekil 3.54’de işaretlenmiştir.



**Şekil 3.54:** PHBA, 4-metilaminobenzaldehit ve ürünün IR spektrumu

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.31’de sunulmuştur.

**Tablo 3.31:** PHBA, 4-metilaminobenzaldehit ve ürünün IR spektrum frekansları

PHBA, 4-Metilaminobenzaldehit ve Ürünün Deneysel IR Spektrum Frekansları		
MADDE	Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
PHBA	N-H eğilme	1605
4-Metilaminobenzaldehit	C=O gerilme	1658
Ürün	C=N gerilme	1608

### 3.3.2.6 PHBA'nın Teorik IR Spektrumu

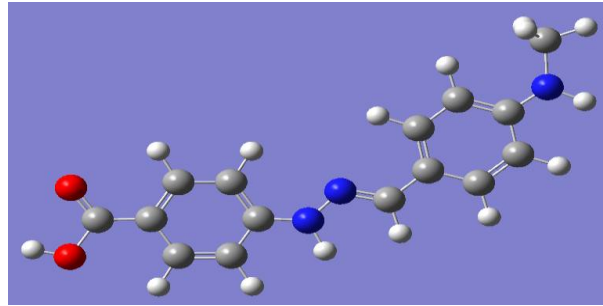
PHBA'nın teorik IR spektrumu 3.3.1.7'de incelenmiştir.

### 3.3.2.7 4-Metilaminobenzaldehit'in Teorik IR Spektrumu

4-Metilaminobenzaldehitin teorik IR spektrumu 3.2.3.7'de incelenmiştir.

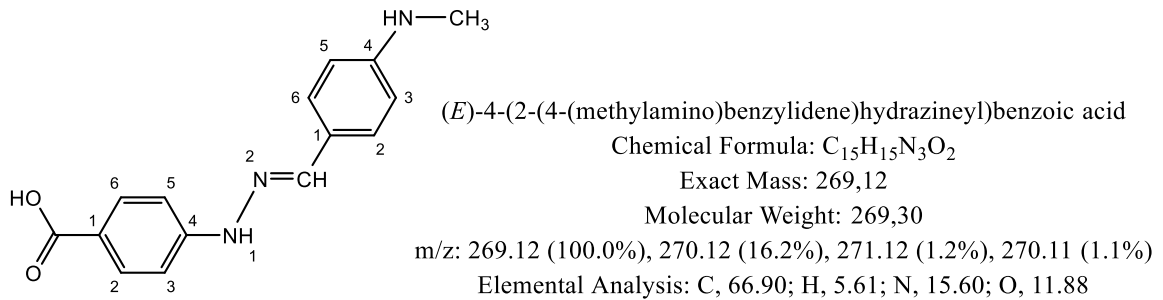
### 3.3.2.8 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik

Chem 3D programı ile oluşturulan molekül yapısı Şekil 3.55'de sunulmuştur.



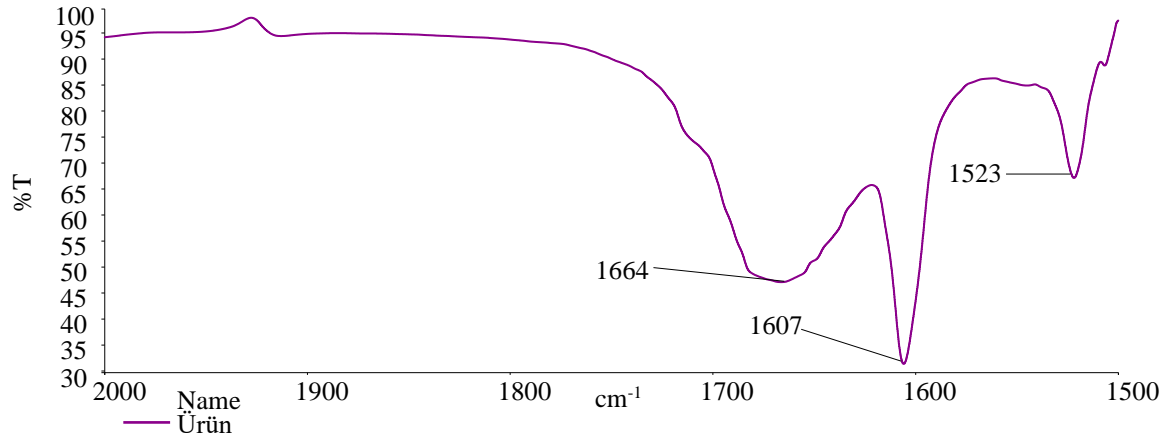
Şekil 3.55: (E)-4-(2-(4-metilamino)benzilidin)hidrazinil)benzoik asit

ChemBio12 programı tarafından adlandırılan IUPAC adı, hesaplanan fiziksel özellikleri ve molekül formülü Şekil 3.56'da sunulmuştur.



Şekil 3.56: (E)-4-(2-(4-metilamino)benzilidin)hidrazinil)benzoikasit molekülünün yapı formülü.

### 3.3.2.9 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 3.57: Ürünün IR grafiği

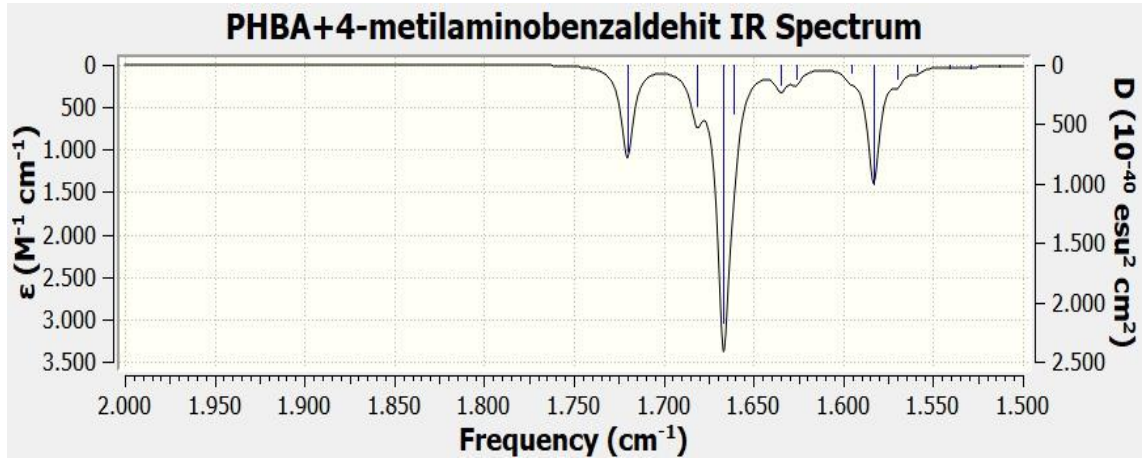
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.32’de sunulmuştur.

Tablo 3.32: Ürünün IR spektrum frekansları

Ürünün IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>
C=O gerilme	1664
C=N gerilme	1607

### 3.3.2.10 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu

Gauss View programı ile elde edilen bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 3.58’de sunulmuştur.



Şekil 3.58: Ürünün teorik IR grafiği

Teorik olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.33’de sunulmuştur.

Tablo 3.33: Ürünün teorik IR spektrum frekansları

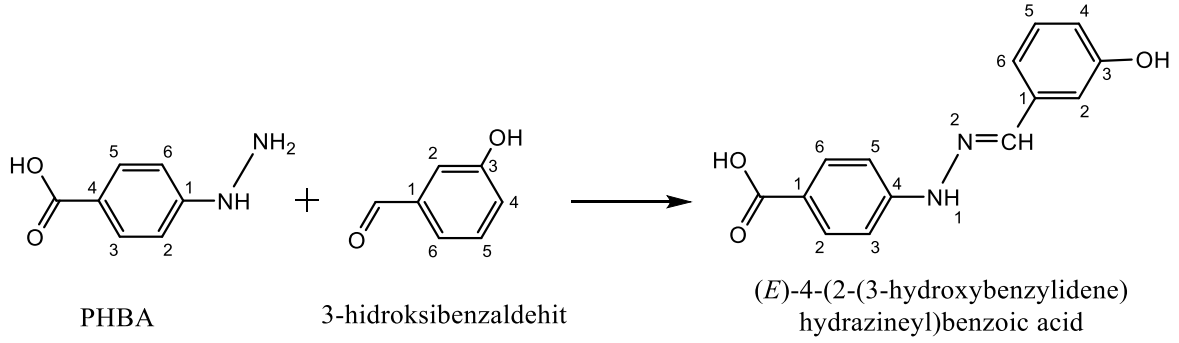
Ürünün Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans cm <sup>-1</sup>
C=O gerilme	1720
Halka gerilme	1583
C=N gerilme	1666

### 3.3.3 PHBA ve 3-Hidroksibenzaldehyt Reaksiyonunun İncelenmesi

PHBA ve 3-hidroksibenzaldehyt reaksiyonu hem deneysel hem de teorik olarak IR spektrum grafikleri incelenmiştir.

#### 3.3.3.1 PHBA ve 3-Hidroksibenzaldehyt'in Reaksiyon Denklemi

Reaksiyon denklemi:



Şekil 3.59: PHBA ve 3-hidroksibenzaldehyt'in reaksiyon denklemi

Reaksiyonda PHBA'nın amino (-NH<sub>2</sub>) ucu ile 4-metilaminobenzaldehytin karbonil (C=O) ucu etkileşerek imin (C=N) bağı oluşturur.

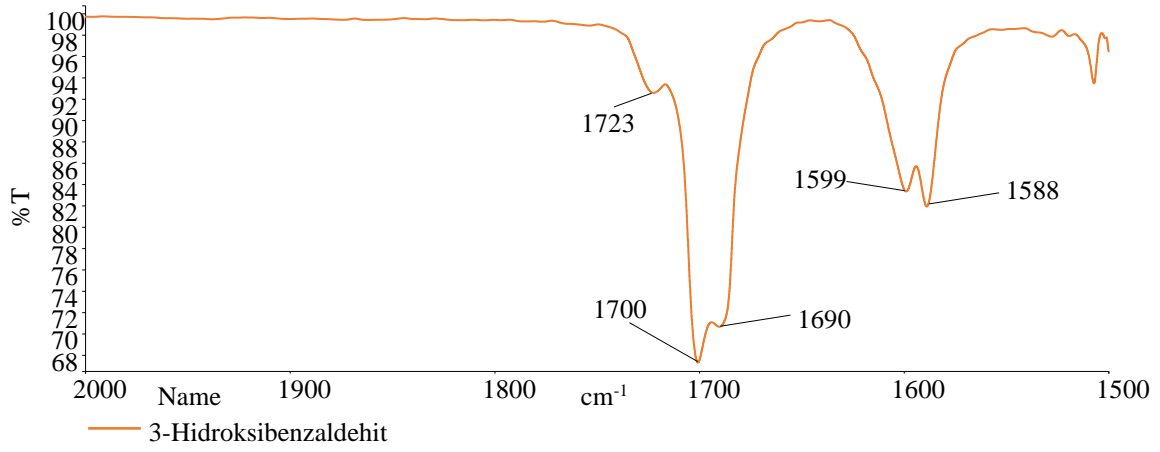
Öncelikle PHBA ve 3-hidroksibenzaldehyt'in uygun çözeltileri hazırlanmış ve her birinin etil alkol backgrounduna karşı deneysel olarak ayrı ayrı IR spektrumları alınmıştır. Her iki çözeltiden eşit oranda karıştırılarak reaksiyonun başlangıç anı background tanımlandı. Reaksiyon ortamının zamana karşı IR spektrumları alındı. Piklerde oluşan artma (ürün oluşumu ile yeni piklerin ortaya çıkması) ve azalmalar (negatif transmitans-başlangıç maddelerinde azalma) incelendi.

#### 3.3.3.2 PHBA'nın Deneysel IR Spektrumu

PHBA'ya ait deneysel IR spektrumları 3.3.1.2 başlığında incelenmiştir

#### 3.3.3.3 3-Hidroksibenzaldehyt'in Deneysel IR Spektrumu

3-Hidroksibenzaldehyt'in deneysel IR spektrumu Şekil 3.60'da sunulmuştur.



**Şekil 3.60:** 3-Hidroksibenzaldehit'in IR spektrumu

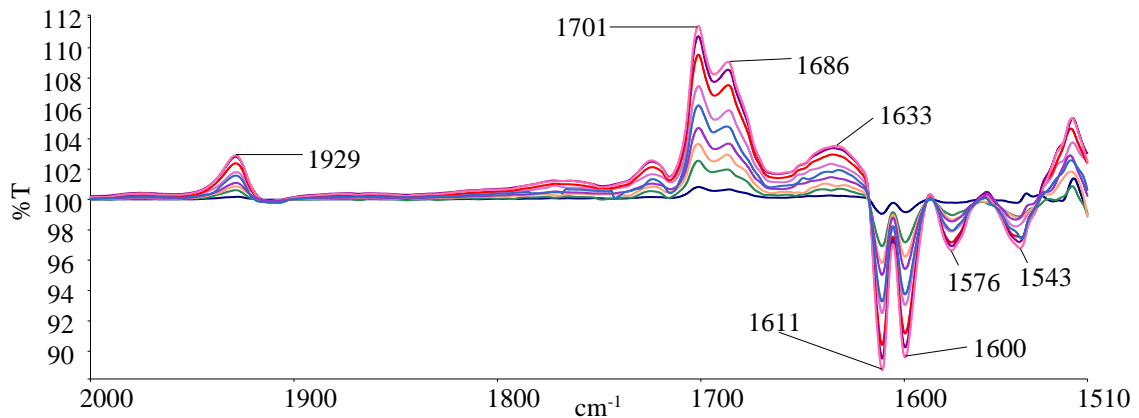
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.34'de sunulmuştur.

**Tablo 3.34.** 3-Hidroksibenzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları

3-Hidroksibenzaldehit'in Deneysel IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1700
Halka gerilme	1599-1588

### 3.3.3.4 Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma

Reaksiyon PHBA ve 3-hidroksibenzaldehit ile başlatıldı. Reaksiyon ortamı zamana karşı eşit zaman aralıklarında incelendi.



**Şekil 3.61:** PHBA ve 3-hidroksibenzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları

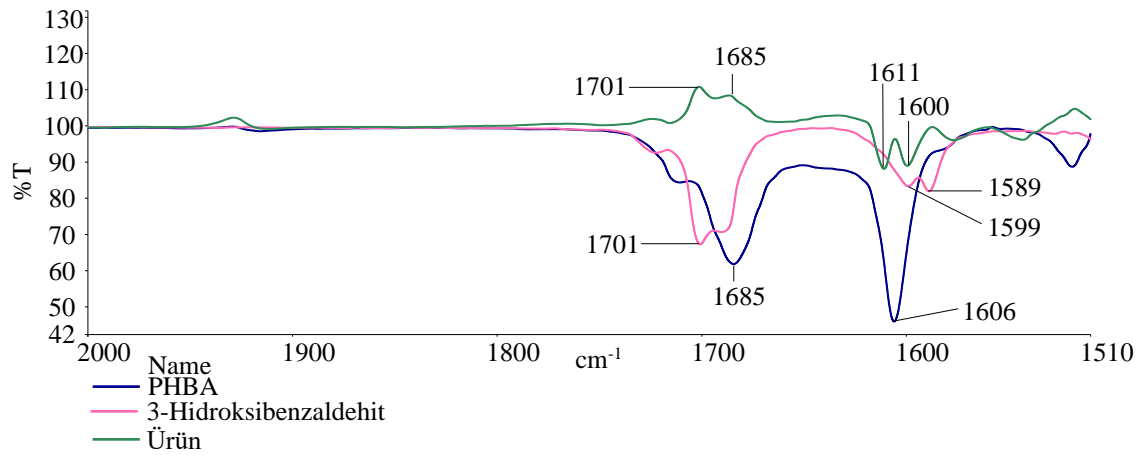
Reaksiyon sonucu pik şiddeti en fazla grafiğe ait Frekans değerleri Tablo 3.35’de sunulmuştur.

**Tablo 3.35:** Reaksiyon sonu deneysel IR spektrum frekansları

Reaksiyon Sonu Deneysel IR Spektrum Frekansları		
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$	%T
C=O gerilme	1701	111
N-H eğilme	1633	104
C=N gerilme	1611;1600	88;89

### 3.3.3.5 PHBA, 3-Hidroksibenzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu

Çalışmada PHBA ve 3-hidroksibenzaldehit ile gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında, oluşan ürünün IR (infrared) spektrumu PHBA ve 3-hidroksibenzaldehit ile karşılaştırılarak incelenmiştir. IR spektrum analizinde C=O gerilme, N-H eğilme ve reaksiyon sonucunda oluşan C=N imin bağına ait karakteristik frekanslar tespit edilerek grafik üzerinde işaretlenmiştir.



**Şekil 3.62:** PHBA, 3-hidroksibenzaldehit ve ürünün IR spektrumu

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.36’da sunulmuştur.

**Tablo 3.36:** PHBA, 3-hidroksibenzaldehit ve ürünün IR spektrum frekansları

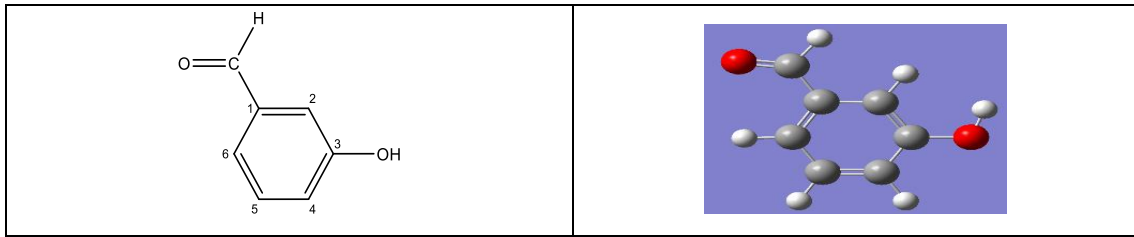
PHBA, 3-Hidroksibenzaldehit ve Ürünün Deneysel IR Spektrum Frekansları		
MADDE	Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
PHBA	N-H eğilme	1606
3-Hidroksi benzaldehit	C=O gerilme	1701
Ürün	C=N gerilme	1611-1600

### 3.3.3.6 PHBA'nın Teorik IR Spektrumu

PHBA'nın teorik IR spektrumu 3.3.1.7'de incelenmiştir.

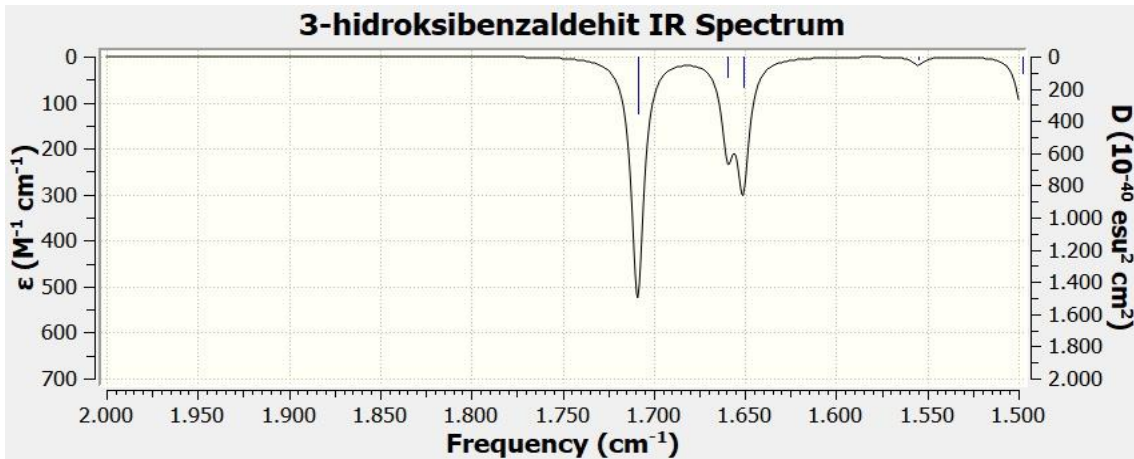
### 3.3.3.7 3-Hidroksibenzaldehit'in Teorik IR Spektrumu

Teorik olarak IR spektrumu alma işlemi, molekül geometrisinin Chem Bio Draw 12 programı ile çizimi yapılarak başlandı. Molekül geometrisi Şekil 3.63'de sunulmuştur.



**Şekil 3.63:** 3-Hidroksibenzaldehit'in 2D ve 3D molekül formülü

3-hidroksibenzaldehit molekülü 3D olarak Gaussview 6.0.16 programına aktarıldı. Gauss View 6.0.16 programı kullanılarak teorik olarak IR spektrumu alındı. Elde edilen IR spektrumu Şekil 3.64'de sunulmuştur.



**Şekil 3.64:** 3-Hidroksibenzaldehit'in teorik IR spektrumu

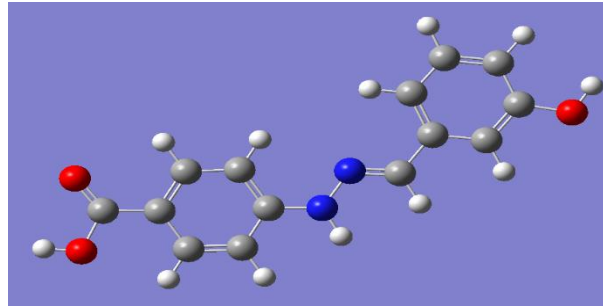
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.37’de sunulmuştur.

**Tablo 3.37:** 3-Hidroksibenzaldehit’in teorik IR spektrum frekansları

3-Hidroksibenzaldehit’in Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1709
Halka gerilme	1659

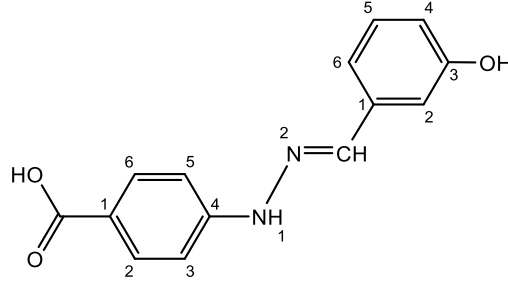
### 3.3.3.8 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik

Chem 3D programı ile oluşturulan molekül yapısı.



**Şekil 3.65:** (E)-4-(2(3-hidroksibenzilidin)hidrazinil)benzoikasit

ChemBio12 programı tarafından adlandırılan IUPAC adı, hesaplanan fiziksel özellikleri ve molekül formülü Şekil 3.66’da sunulmuştur.



(E)-4-(2-(3-hydroxybenzylidene)hydrazineyl)benzoic acid

Chemical Formula:  $C_{14}H_{12}N_2O_3$

Exact Mass: 256,08

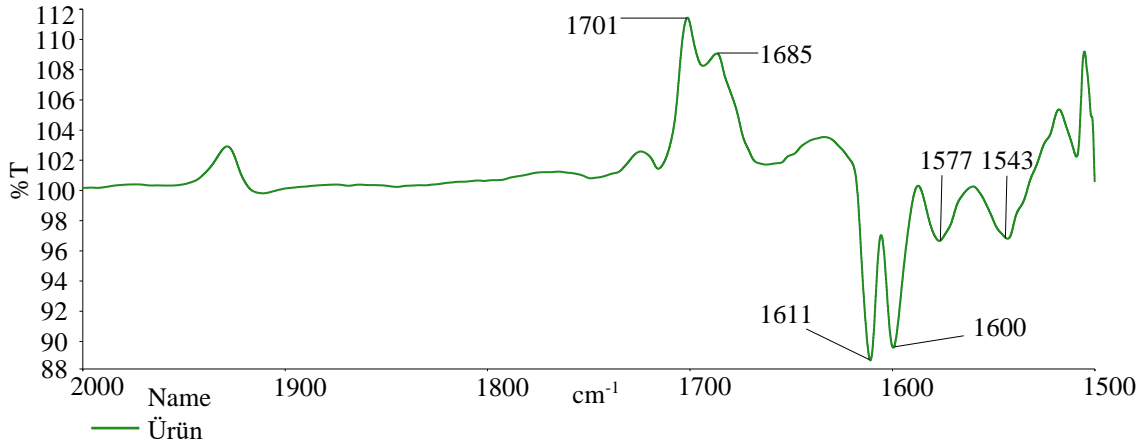
Molecular Weight: 256,26

m/z: 256.08 (100.0%), 257.09 (15.1%), 258.09 (1.1%)

Elemental Analysis: C, 65.62; H, 4.72; N, 10.93; O, 18.73

**Şekil 3.66:** (E)-4-(2(3-hidroksibenzilidin)hidrazinil)benzoikasit molekülünün yapı formülü.

### 3.3.3.9 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu



**Şekil 3.67:** Ürünün IR grafiği

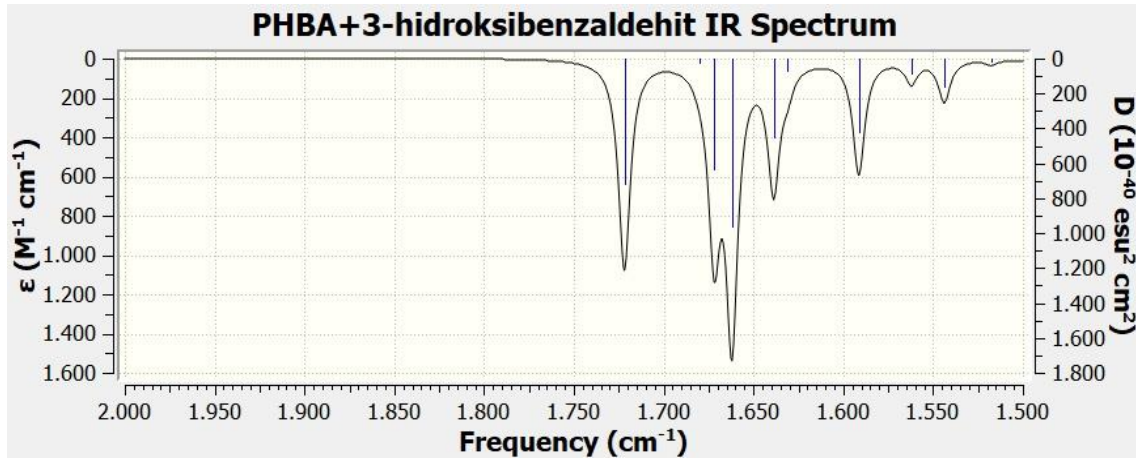
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.38’de sunulmuştur.

**Tablo 3.38:** Ürünün IR spektrum frekansları

Ürünün IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1685
C=N gerilme	1611

### 3.3.3.10 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin Teorik IR Spektrumu

Gauss View programı ile elde edilen bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 3.68’de sunulmuştur.



**Şekil 3.68:** Ürünün teorik IR grafiği

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.39’de sunulmuştur.

**Tablo 3.39:** Ürünün teorik IR spektrum frekansları

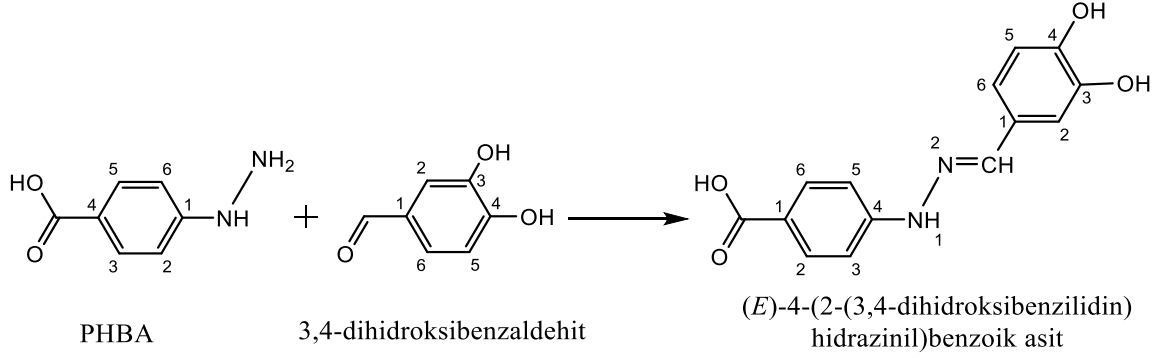
Ürünün Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1722
Halka gerilme	1638-1591
C=N gerilme	1662

### 3.3.4 PHBA ve 3,4-Dihidroksibenzaldehit Reaksiyonunun İncelenmesi

PHBA ve 3,4-dihidroksibenzaldehit reaksiyonu hem deneysel hem de teorik olarak IR spektrum grafikleri incelenmiştir.

#### 3.3.4.1 PHBA ve 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in Reaksiyon Denklemi

Reaksiyon denklemi:



Şekil 3.69: PHBA ve 3,4-dihidroksibenzaldehit'in reaksiyon denklemi

Reaksiyonda PHBA'nın amino (-NH<sub>2</sub>) ucu ile 4-metilaminobenzaldehit'in karbonil (C=O) ucu etkileşerek imin (C=N) bağı oluşturur.

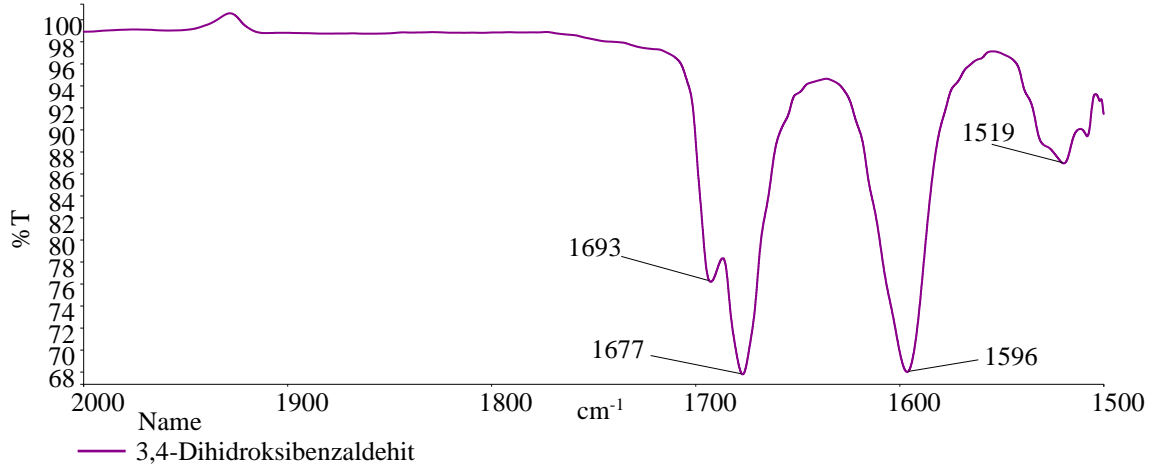
Öncelikle PHBA ve 3,4-dihidroksibenzaldehit'in uygun çözeltileri hazırlanmış ve her birinin etil alkol backgrounduna karşı deneysel olarak ayrı ayrı IR spektrumları alınmıştır. Her iki çözeltiden eşit oranda karıştırılarak reaksiyonun başlangıç anı background tanımlandı. Reaksiyon ortamının zamana karşı IR spektrumları alındı. Piklerde oluşan artma (ürün oluşumu ile yeni piklerin ortaya çıkması) ve azalmalar (negatif transmitans-başlangıç maddelerinde azalma) incelendi.

#### 3.3.4.2 PHBA'nın Deneysel IR Spektrumu

PHBA'ya ait deneysel IR spektrumları 3.3.1.2 başlığında incelenmiştir

#### 3.3.4.3 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in Deneysel IR Spektrumu

3,4-dihidroksibenzaldehit'in deneysel IR spektrumu Şekil 3.70'de sunulmuştur.



**Şekil 3.70:** 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in IR spektrumu

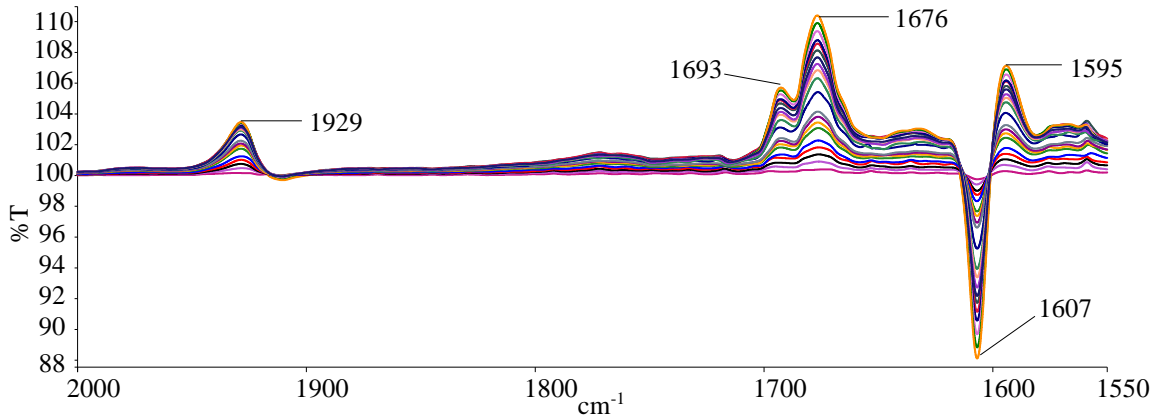
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.40'de sunulmuştur.

**Tablo 3.40:** 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in deneysel IR spektrum frekansları

3,4-Dihidroksibenzaldehit'in Deneysel IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1677
Halka gerilme	1596

### 3.3.4.4 Belirli Zaman Aralıklarında IR Spektrumu Alma

Reaksiyon PHBA ve 3,4-dihidroksibenzaldehit ile başlatıldı. Reaksiyon ortamı zamana karşı eşit zaman aralıklarında incelendi.



**Şekil 3.71:** PHBA ve 3,4-dihidroksibenzaldehit'in reaksiyon anı IR spektrumları

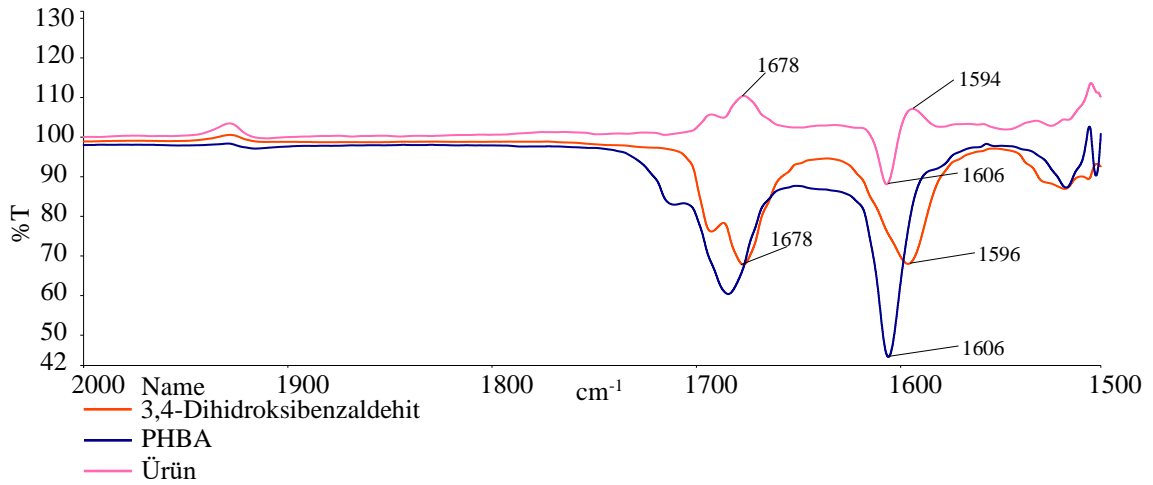
Reaksiyon sonucu pik şiddeti en fazla grafiğe ait Frekans değerleri Tablo 3.41’de sunulmuştur.

**Tablo 3.41:** Reaksiyonun anlık deneysel IR spektrum frekansları

PHBA ve 3,4-Dihidroksibenzaldehit Reaksiyonunun Deneysel IR Spektrum Frekansları		
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$	% T
C=O gerilme	1676	110
N-H eğilme	1595	107
C=N gerilme	1607	88

### 3.3.4.5 PHBA, 3,4-Dihidroksibenzaldehit ve Ürünün IR Spektrumu

Çalışmada PHBA ve 3,4-dihidroksibenzaldehit ile gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında, oluşan ürünün IR (infrared) spektrumu PHBA ve 3,4-dihidroksibenzaldehit ile karşılaştırılarak incelenmiştir. IR spektrum analizinde C=O gerilme, N-H eğilme ve reaksiyon sonucunda oluşan C=N imin bağına ait karakteristik frekanslar tespit edilerek grafik üzerinde işaretlenmiştir.



**Şekil 3.72:** PHBA, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve ürünün IR spektrumu

Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.42’de sunulmuştur.

**Tablo 3.42:** PHBA, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve ürünün IR spektrum frekansları

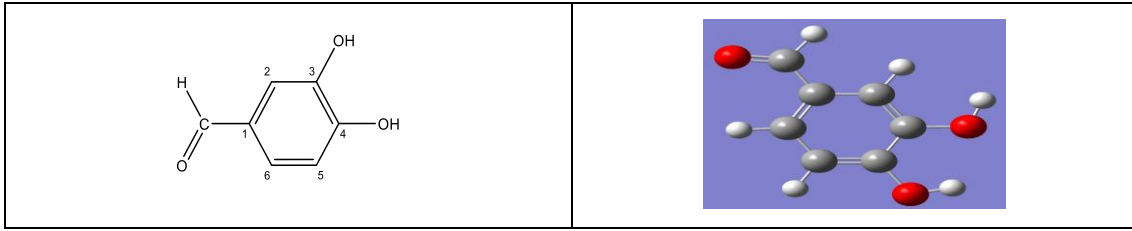
PHBA, 3,4-Dihidroksibenzaldehit ve Ürünün Deneysel IR Spektrum Frekansları		
MADDE	Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
PHBA	N-H eğilme	1606
3,4-Dihidroksi benzaldehit	C=O gerilme	1678
Ürün	C=N gerilme	1606

### 3.3.4.6 PHBA'nın Teorik IR Spektrumu

PHBA'nın teorik IR spektrumu 3.3.1.7'de incelenmiştir.

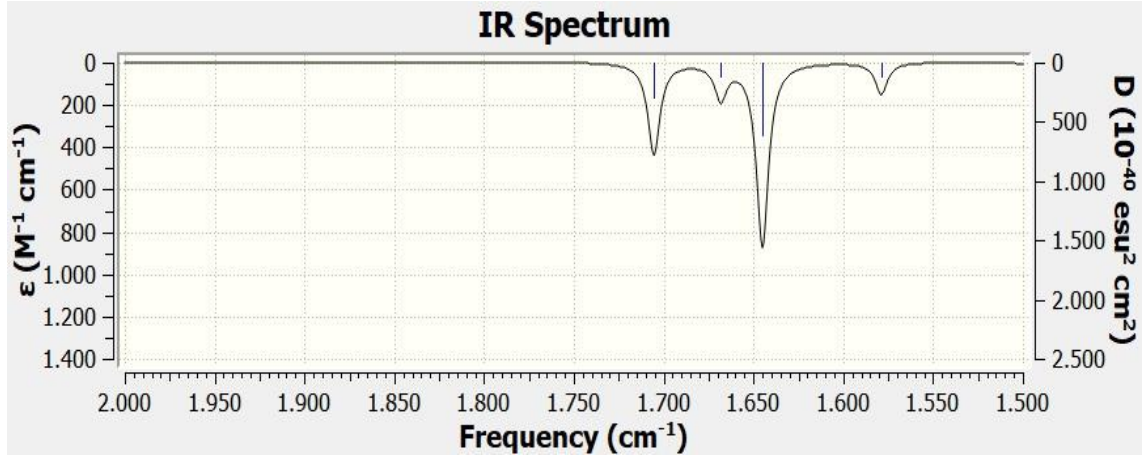
### 3.3.4.7 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in Teorik IR Spektrumu

Teorik olarak IR spektrumu alma işlemi, molekül geometrisinin Chem Bio Draw 12 programı ile çizimi yapılarak başlandı. Molekül geometrisi Şekil 3.73'de sunulmuştur.



**Şekil 3.73:** 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in 2D ve 3D molekül formülü

3,4-dihidroksibenzaldehit molekülü 3D olarak Gaussview 6.0.16 programına aktarıldı. Gaussian 9W programı kullanılarak optimize edildi. Gauss View 6.0.16 programı kullanılarak teorik olarak IR spektrumu alındı. Elde edilen IR spektrumu Şekil 3.74'de sunulmuştur.



**Şekil 3.74:** 3,4-dihidroksibenzaldehit'in teorik IR spektrumu

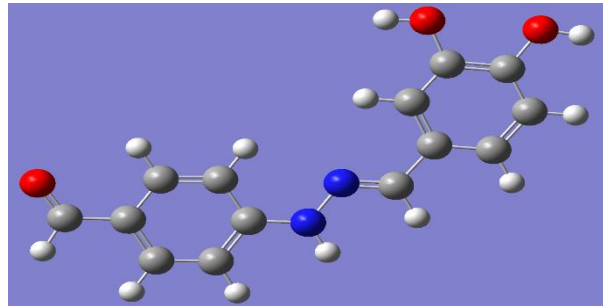
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.43'de sunulmuştur.

**Tablo 3.43:** 3,4-Dihidroksibenzaldehit'in teorik IR spektrum frekansları

3,4-Dihidroksibenzaldehit'in Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1705
Halka gerilme	1644

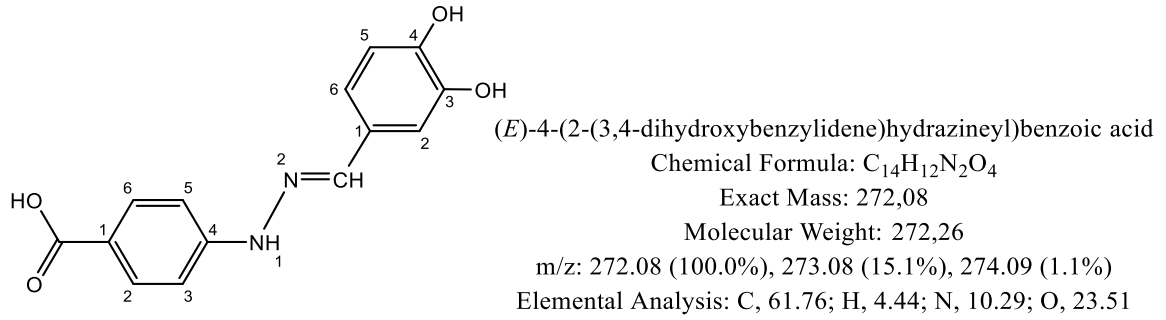
### 3.3.4.8 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşik

Reaksiyon sonucu oluşan bileşiğin Chem 3D programı ile oluşturulan molekül yapısı Şekil 3.75'de sunulmuştur.



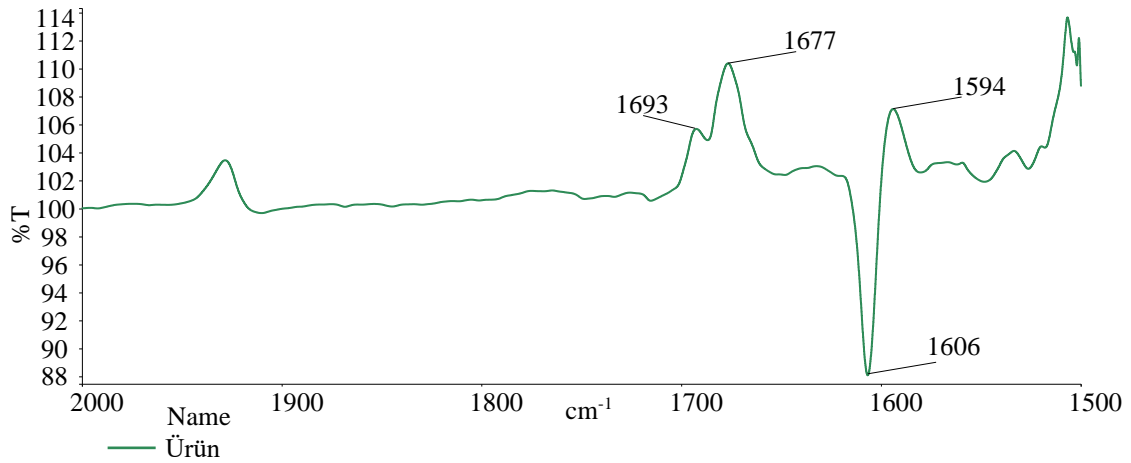
**Şekil 3.75:** (E)-4-(2(3,4-dihidroksibenzilidin)hidrazinil)benzoikasit

ChemBio12 programı tarafından adlandırılan IUPAC adı, hesaplanan fiziksel özellikleri ve molekül formülü Şekil 3.76’da sunulmuştur.



**Şekil 3.76:** (E)-4-(2(3,4-dihidroksibenzilidin)hidrazinil)benzoikasit molekülünün yapı formülü.

### 3.3.4.9 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiğin IR Spektrumu



**Şekil 3.77:** Ürünün IR grafiği

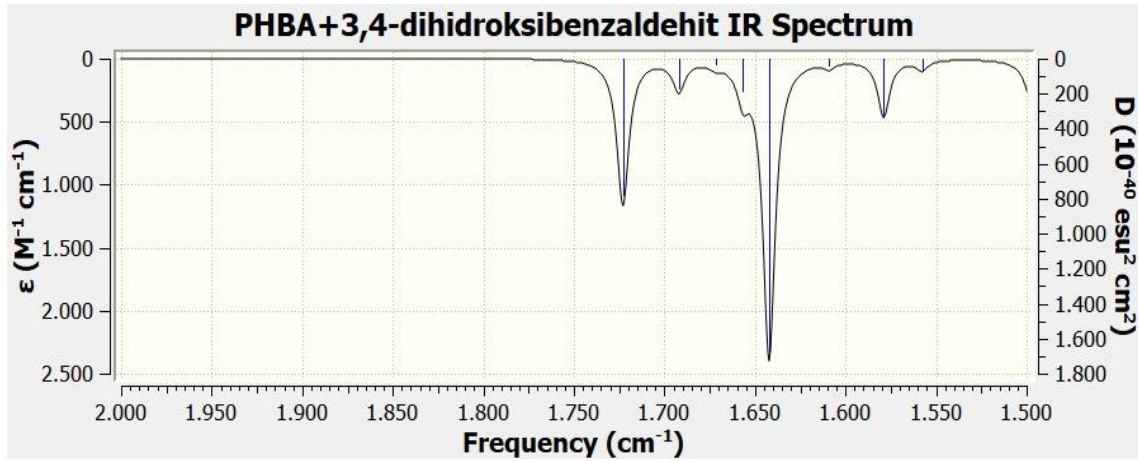
Deneysel olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.44’de sunulmuştur.

**Tablo 3.44:** Ürünün IR spektrum frekansları

Ürünün IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1677
C=N gerilme	1606

### 3.3.4.10 Reaksiyon Sonucu Oluşan Bieşiğin Teorik IR Spektrumu

Gauss View programı ile elde edilen bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 3.78’de sunulmuştur.



**Şekil 3.78:** Ürünün teorik IR grafiği

Teorik olarak elde edilen grafikteki frekansların moleküldeki hangi bağlara ait olduğu, Tablo 3.45’de sunulmuştur.

**Tablo 3.45:** Ürünün teorik IR spektrum frekansları

Ürünün Teorik IR Spektrum Frekansları	
Spektrum	Frekans $\text{cm}^{-1}$
C=O gerilme	1722
Halka gerilme	1578
C=N gerilme	1642

## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, PABA (para-aminobenzoik asit) ve PHBA (para-hidrazinobenzoik asit) giriş maddesi olarak kullanılarak, çeşitli aromatik aldehytlerle imin ve hidrazon oluşum reaksiyonları in-situ FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi) yöntemiyle detaylıca incelenmiştir. Çalışmanın temel amacı, imin (C=N ve hidrazon C=N-NH<sub>2</sub>-) bağı oluşumlarının zamana bağlı olarak anlık izlenebilmesi ve reaksiyon mekanizmalarının hem deneysel hem de teorik verilerle desteklenmesidir.

### 4.1 Deneysel Bulguların Değerlendirilmesi

Deneysel veriler, PABA ve PHBA'nın benzaldehit, m-tolualdehit ve 4-metilaminobenzaldehit gibi çeşitli aldehytlerle reaksiyona girmesi sonucunda oda sıcaklığında imin bağlarının oluştuğunu açık bir şekilde göstermiştir. Oda koşullarında gerçekleştirilen bu reaksiyonlar, sarı renkli imin oluşumuyla gözlemlenmiş ve FTIR spektrumları ile desteklenmiştir. İn-situ FTIR analizlerinde, C=O ve N-H titreşim frekanslarında gözlemlenen azalma ve buna karşılık C=N titreşim frekansındaki artış, imin oluşumunun net bir göstergesidir. Özellikle, PABA ile benzaldehit arasındaki reaksiyonun zamanla IR spektrumunda gözlemlenen değişiklikleri, imin oluşumunun sürekli olarak takip edilebileceğini göstermiştir.

Bu deneysel bulgular, literatürdeki diğer çalışmalarla büyük ölçüde uyumludur. İmin bağlarının FTIR ile izlenmesi literatürde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup, bu çalışmanın in-situ IR analiziyle doğrudan zaman-mekan ilişkisi kurarak bu yöntemin gücünü göstermesi, bu alandaki literatüre katkı sağlamaktadır. Özellikle, reaksiyonun gerçek zamanlı izlenmesi sayesinde, imin bağlarının oluşma süreçlerinin ayrıntılı bir şekilde takip edilebildiği görülmüştür. Bu sonuçlar, imin oluşumu ile ilgili mekanik bilgilerin geliştirilmesine önemli bir katkı sağlamaktadır.

### 4.2 Teorik ve Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması

Gauss View programı kullanılarak elde edilen teorik IR spektrumları, deneysel bulgularla karşılaştırıldığında önemli bir uyum göstermiştir. PABA'nın benzaldehit ile olan reaksiyonunda deneysel olarak 1707 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen C=O gerilme frekansı, teorik olarak 1706 cm<sup>-1</sup>'de hesaplanmıştır. Benzer şekilde, imin (C=N) bağına ait deneysel ve teorik frekanslar arasında da küçük farklar gözlemlenmiştir; bu farklılıklar moleküllerin

deneysel ortam koşullarına ve hesaplama modellerine dayanan küçük sapmalardan kaynaklanmaktadır. Ancak genel olarak, deneysel ve teorik spektrumlar arasında elde edilen bu uyum, imin oluşumunun teorik olarak da güçlü bir şekilde desteklendiğini göstermektedir. Bu da Gauss View gibi teorik modelleme araçlarının bu tür reaksiyonları öngörmeye ne kadar güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır.

Teorik ve deneysel spektrumlar arasındaki uyum, primer-amin-aldehit reaksiyonlarının mekanizmalarını daha iyi anlamamıza olanak tanımaktadır. Özellikle, bu çalışmada kullanılan yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve B3LYP fonksiyonel seti, spektral verilerin elde edilmesinde başarılı sonuçlar vermiştir. Teorik hesaplamalar, molekül içindeki bağların hangi frekanslarda titreşim gösterdiğini tahmin ederek deneysel bulguları desteklemiş ve imin oluşumunun moleküler düzeyde nasıl gerçekleştiği konusunda derinlemesine bilgi sağlamıştır.

### 4.3 Sınırlamalar

Çalışma sırasında karşılaşılan başlıca sınırlamalardan biri, çözücü seçimidir. Çözücü incelenmek istenen spektrum aralığında pikler vermemelidir. Metil alkol ve etil alkol gibi çözücüler arasında yapılan tercih, metil alkolün toksik etkilerinden kaçınmak amacıyla etil alkol lehine sonuçlanmıştır. Ancak etil alkolün bazı reaksiyonlarda sınırlı çözünürlük sağlaması, ürünlerin saflaştırılması ve reaksiyon verimliliği açısından zorluklar yaratmıştır. Özellikle, PHBA'nın bazı aldehitlerle verdiği reaksiyonlar sırasında ürünün çözücüde tamamen çözünmemesi ve saflaştırma aşamalarında karşılaşılan güçlükler, bu sınırlamaların başında gelmektedir.

Bunun yanı sıra, reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olması, sıcaklık faktörünün etkilerini dışlamaktadır. Gelecekteki çalışmalar, bu reaksiyonların farklı sıcaklık aralıklarında incelenmesiyle daha fazla bilgi sağlayabilir. Örneğin, imin oluşumunun sıcaklıkla hızlanıp hızlanmadığı veya reaksiyonun farklı koşullar altında nasıl değiştiği araştırılabilir. Ayrıca, farklı çözücülerin etkisi daha kapsamlı bir şekilde incelenebilir; dimetilsülfoksit (DMSO) veya asetonitril gibi alternatif çözücülerin imin oluşumu üzerindeki etkisi araştırılabilir.

Başka bir sınırlama ise deneysel sonuçların yalnızca FTIR ile analiz edilmiş olmasıdır. IR spektrumları reaksiyon mekanizmasını açıklamada oldukça etkili olmasına rağmen,

reaksiyon ürünlerinin yapısını daha detaylı incelemek için ek karakterizasyon yöntemlerine de ihtiyaç duyulabilir. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) veya X-ışını kristalografisi gibi yöntemler, elde edilen imin ürünlerinin yapısını daha kesin bir şekilde doğrulayabilir. Bu yöntemlerin kullanımı, ürünlerin doğruluğunu artıracak ve reaksiyon mekanizmasının daha derinlemesine anlaşılmasını sağlayacaktır.

#### **4.4 Öneriler**

Bu çalışmanın bulguları ışığında, gelecekte yapılacak araştırmalar birkaç yönde genişletilebilir. Öncelikle, imin oluşum reaksiyonları farklı çözücü sistemlerinde ve farklı aldehitler kullanılarak genişletilebilir. Daha fazla sayıda amin ve aldehit bileşiği kullanılarak bu reaksiyonların genel mekanizmaları daha iyi anlaşılabilir. Ayrıca, çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, daha yüksek sıcaklıkların reaksiyon hızına ve ürün verimliliğine olan etkisi araştırılabilir.

Bununla birlikte, farklı amin türevleri kullanılarak reaksiyon mekanizması genişletilebilir. Bu bağlamda, sterik ve elektronik faktörlerin imin oluşumuna nasıl etki ettiği de incelenebilir. Elektron çekici ve itici grupların amin ve aldehit bileşiklerine eklenmesiyle, bu faktörlerin bağ oluşum mekanizması üzerindeki etkileri daha detaylı bir şekilde analiz edilebilir. Gelecekte yapılacak çalışmalarda, FTIR'nin yanı sıra diğer spektroskopik ve kristalografik teknikler kullanılarak elde edilen ürünlerin yapısı daha detaylı bir şekilde incelenebilir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] C. Boulechfar, H. Ferkous, A. Delimi, A. Djedouani, A. Kahlouche, A. Boubliya, A. S. Darwish, T. Lemaoui, R. Verma ve Y. Benguerba, «"Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis",» *Inorganic Chemistry Communications*, pp. 1-21, 150 2023.
- [2] J. P. Jyotsna, «A review on biological applications of ono, onn, onno type schiff base ligands and their metal complexes,» *J Adv Sci Res*, pp. 24-31, 4 10 2019.
- [3] E. Kalem ve E. Açar, «Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi,» *Dergi Park*; 21.Yüzyılda Fen ve Teknik, cilt 8, no. 16, pp. 57-76, 1 Aralık 2021.
- [4] W. H. Brown, C. S. Foote, B. L. Iverson ve E. V. Anslyn, *Organik Kimya*, 6 dü., Cengage Learning, 2002, p. 19.
- [5] G. Solomons ve C. Fryhle, *Organik Kimya*, 7 dü., İstanbul: Literatür Yayıncılık, 2002, p. 530.
- [6] G. Solomons ve C. Fryhle, *Organik Kimya*, 7 dü., İstanbul: Literatür Yayıncılık, 2002, p. 717.
- [7] G. Solomons ve C. Fryhle, *Organik Kimya*, 7 dü., İstanbul: Literatür Yayıncılık, 2002, pp. 727-730.
- [8] J. L.G.Wade, *Organic Chemistry*, 8 dü., Whitman College: Pearson, 2013, pp. 850-854.
- [9] G. Solomons ve C. Fryhle, *Organik Kimya*, 7 dü., İstanbul: Literatür Yayıncılık, 2002, pp. 740-741.
- [10] J. McMurry, *Organic Chemistry*, 7 dü., Belmont: Thomson Learning, 2008, pp. 919-920.
- [11] G. Solomons ve F. Craig, *Organik Kimya*, 7 dü., İstanbul: Literatür Yayıncılık, 2002, p. 945.
- [12] European Commission, «4-Aminobenzoic acid (PABA); SCCP/1008/06,» EUROPEAN COMMISSION, EUROPE, 20 JUNE 2006.
- [13] M. G. Abd El Wahed, S. Abd El Wanees, M. El Gamel ve S. Abd El Haleem, «Physical Studies of Some Hydrazinobenzoic Acid Complexes,» *JMST*, pp. 140-144, 2005.
- [14] Q. Shi, Y. Mi, S. Wang, Y. Cai, R. Ji, W. Xue, X. Li ve B. Han, «Pyrolysis behavior of tar-rich coal with various coal-forming environments: A TGA and in-situ transmission FTIR study,» *Fuel part B*, pp. 1-17, 358 2024.

- [15] H. Namlı ve O. Turhan, «Background Defining During the İmine Formation Reaction in FT-IR Liquid Cell,» *Spectrochimica Acta Part A*, pp. 93-100, 64.
- [16] Y. Chae, S. Min, E. Park, C. Lim, C.-H. Cheon, K. Jeong, K. Kwak ve M. Cho, «Real-Time Reaction Monitoring with In Operando Flow NMR and FTIR Spectroscopy: Reaction Mechanism of Benzoxazole Synthesis,» *Analytical Chemistry*, pp. 2106-2113, 4 9 2021.
- [17] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 6.Baskı dü., Ankara: Gazi Kitapevi, 2015, pp. 82-85.
- [18] O. Turhan ve E. Tezbaşaran, «In situ observation of ninhydrin and phenylhydrazine reaction in solution by FTIR,» *Spectrochimica Acta*, cilt Part A, no. 113, pp. 297-301, 2013.
- [19] O. Turhan, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008, pp. 36-37.
- [20] H. Namlı ve O. Turhan, «Simultaneous observation of reagent consumption and product formation with the kinetic of benzaldehyde and aniline reaction in FTIR liquid cell,» *Vibrational Spectroscopy*, no. 43, pp. 274-283, 2007.
- [21] J. L.G.Wade, *Organic Chemistry*, 7 dü., Whitman College: Pearson, 2013, p. 573.
- [22] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 6. dü., Ankara: Gazi Kitapevi, 2015, pp. 118-130.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Levent YAŞAR

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

## Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya	2025
Lisans	Uludağ Üniversitesi/ Balıkesir Necatibey Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği	1993
Lise	Balıkesir Muharrem Hasbi Koray Lisesi	1988