

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**REZORSİNOL ve KATEKOL TÜREVLİ o,o'-
DİHİDROKSİAZO BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ ve
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Abdullah CEYLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI**

**ŞUBAT 2015
ÇORUM**

Abdullah CEYLAN tarafından hazırlanan ‘Rezorsinol ve Katekol Türevli o,o’-Dihidroksiazol Boyarmaddelerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi’ adlı tez çalışması 22/04/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Naki Çolak



Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI



Yrd. Doç. Dr. Mahmut GÜR



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 29/04/2015 tarih ve 2015/69 sayılı kararı ile Abdullah CEYLAN’ ın Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Derecesi alması onanmıştır.

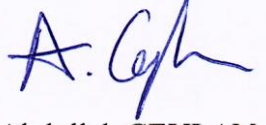


Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü ✓

TEZ BEYANI

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



Abdullah CEYLAN

**REZORSİNOL ve KATEKOL TÜREVLİ *o,o'*-DİHİDROKSİAZO
BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ ve SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Abdullah CEYLAN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2015

ÖZET

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak rezorsinol ve katekol; 2-amino-4-metilfenol, 2-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-4-nitrofenol kullanılarak *o,o'*-dihidroksiazoz boyarmaddeleri ve bunların akriloil türevleri elde edilmiştir. Birinci basamakta anilin türevleri ile rezorsinol ve katekol türevleri etkileştirilmesi sonucu *o,o'*-dihidroksiazoz boyarmaddeleri, ikinci basamakta ise elde edilen bileşiklerin inert atmosferde önce metalik sodyum ve daha sonra akriloil klorür ile etkileştirilmesi sonucu *o,o'*-dihidroksiazoz boyarmaddelerinin akriloil türevleri elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, elementel analiz ve IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleri ile analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *o,o'*-dihidroksiazoz boyarmaddeleri, rezorsinol, katekol, akriloil klorür

**RESORCINOL AND CATECHOL DIFFERENTIAL *o, o'*-DIHYDROXYAZO
INVESTIGATION OF DYE SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC
PROPERTIES**

Abdullah CEYLAN

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2015

ABSTRACT

In this study, corresponding *o, o'*-dihydroxyazo dyes and their acyloyl derivatives have been synthesised by the coupling of resorcinol and catechol with diazonium salts of the 2-hydroxy-4methyl phenol, 2-aminophenol, 2-amino-4-chloro phenol and 2-amino-4-nitro phenol. In the first step, *o, o'*-dihydroxyazo dyes have been obtained by the reaction of aniline derivatives with resorcinol and catechol. In the second step, aryloyl derivatives of *o, o'*-dihydroxyazo dyes have been synthesised by the reaction, dyes with metallic sodium and acyloyl chloride respectively in an inert atmosphere.

The spectroscopic characterization of the compound are made by IR, UV-Vis, ¹H-NMR and ¹³C-NMR.

Keywords: *o, o'*-dihydroxyazo dyes, resorcinol, catechol, acyloyl chloride

TEŐEKKÜR

Bu alıőma, Hitit Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI danıőmanlıđında tamamlanarak, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışmanın hazırlanmasında ve araőtırmaların yürütölmesinde her türlü bana yol gösteren hocam Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI'ya sonsuz sayđı ve teőekkürlerimi sunarım.

FEF19001.14.005 no'lu proje kapsamında tez çalıőmalarım süresince gerekli malzemelerin alınması ve analizlerinin yapılması için sađlamıő oldukları imkanlardan dolayı Hitit Üniversitesi Bilimsel Araőtırmalar Birimine teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Diazonyum Tuzunun Oluşturulması	13
2.2. Diazolandırma Reaksiyonlarında Teknik Yöntemler	14
2.2.1. Doğrudan diazolama.....	14
2.2.2. İndirekt diazolandırma.....	15
2.2.3. Zayıf bazik aminlerin diazolandırılması.....	15
2.2.4. Organik çözücülerde diazolandırma	15
2.3. Kenetlenme Reaksiyonu	15
2.4. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri.....	18
2.5. Azo Boyarmaddelerinde Tautomerizm.....	19
2.6. Azo Benzen Türevlerinin Spektroskopik Özellikleri.....	19
2.7. Azo Boyarmaddelerinin Kullanım Alanları.....	23
2.8. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazo Boyarmaddelerinin Sentezi	23
2.9. <i>o</i> -Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması ve Kenetlenmesi	23
2.10. <i>o</i> -Hidroksianilin Türevlerinin Diazonyum Tuzu Şeklinde Katı Halde İzole Edilmesi ve Organik Çözücüler İçerisinde Kenetlenmesi.....	24

	Sayfa
2.11. Diğer Sentez Yöntemleri.....	24
2.12. Azo Boyarmaddelerin Akriloil Türevlerinin Sentezi.....	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.2. Kullanılan Cihazlar	26
3.3. Yöntem.....	27
3.3.1. Sentez	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	29
4.1. Sentez Çalışmaları	29
4.1.1. 4-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,3-diol (I) sentezi	29
4.1.2. 3-hidroksi-4-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]fenil prop-2- enoat (II) sentezi	29
4.1.3. 4-[(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol (III) sentezi	30
4.1.4. 3-hidroksi-4-[(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat (IV) sentezi	31
4.1.5. 4-[(<i>E</i>)-(5-kloro-2hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol (V) sentezi	32
4.1.6. 4-[(<i>E</i>)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]-3-hidroksifenil prop-2- enoat (VI) sentezi.....	32
4.1.7. 4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol (VII) sentezi	33
4.1.8. 3-hidroksi-4-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]fenil prop-2- enoat (VIII) sentezi	34
4.1.9. 3-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,2-diol (IX) sentezi	35
4.1.10. 2-hidroksi-3-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]fenil prop-2- enoat (X) sentezi	36

Sayfa

4.1.11. 3-[(<i>E</i>)-(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol (XI) sentezi	37
4.1.12. 2-hidroksi-3-[(<i>E</i>)-(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat (XII) sentezi	38
4.1.13. 3-[(<i>E</i>)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol (XIII) sentezi	39
4.1.14. 3-[(<i>E</i>)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]-2-hidroksifenil prop-2- enoat (XIV) sentezi	40
4.2. Spektroskopik Çalışmalar	42
4.2.1. Kızılötesi (IR) spektroskopisi	42
4.2.2. Morötesi-görünür bölge (UV-VIS) çalışmaları	49
4.2.3. NMR çalışmaları	60
4.3. Elementel Analiz	71
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	72
6. KAYNAKLAR	73
EKLER	76
EK-1.Kullanılan Anilin ve Hidroksil Türevlerinin IR spektrumları	76
EK-2.Katekol Türevli Bileşiklerin IR Spektrumları	78
EK-3.Katekol Türevli Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumları	81
EK-4.Katekol Türevli Bileşiklerin ¹³ C-NMR Spektrumları	84
ÖZGEÇMİŞ	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 2-hidroksi-4-nitrofenilazorezorsinol boyarmaddesi.....	3
Şekil 2.2. <i>o,o'</i> -dihidroksiazoboyarmaddesi	4
Şekil 2.3. <i>o,o'</i> -dihidroksiazoboyarmaddesi	4
Şekil 2.4. 4-(2-piridilazo)rezorsinol boyarmaddesi.....	5
Şekil 2.5. 4-(2-Tiyazolazo)rezorsinol boyarmaddesi ve kompleksi.....	6
Şekil 2.6. Hidrazo-azo yapısına sahip <i>o,o'</i> -dihidroksiazoboyarmaddeleri.....	7
Şekil 2.7. 2-hidroksi-4-nitrofenil azorezorsinolün	9
Şekil 2.8. Naftol ve rezorsinol bazlı azo boyarmaddeler ve metal kompleksleri.....	10
Şekil 2.9. 4-(2-tiazolilazo)rezorsinol boyarmaddesi	10
Şekil 2.10. Metil oranj boyarmaddesi	11
Şekil 2.11. 4-(2-piridilazo)-rezorsinol boyarmaddesi	11
Şekil 2.12. Naftol bazlı <i>o,o'</i> -dihidroksiazoboyarmaddesi ve akrilol türevi	12
Şekil 2.13. Akrilol türevli <i>o,o'</i> -dihidroksiazoboyarmaddesinin azo-hidrazo tautomer yapısı	12
Şekil 2.14. Asit alizarin violet.....	13
Şekil 2.15. Chrysodine G azo boyarmaddesi	13
Şekil 2.16. Diazonyum tuzunun hazırlanma reaksiyonu.....	14
Şekil 2.17. Diazonyum tuzunun hazırlanma mekanizması	14
Şekil 2.18. Genel kenetlenme reaksiyonu	16
Şekil 2.19. <i>p</i> -(fenilazo)fenol ve N,N-dimetil- <i>p</i> -(fenilazo)anilin kenetlenme reaksiyonları	16
Şekil 2.20. Arendiazonyum katyonları ile fenoller arasındaki kenetlenme tepkimleri.....	17
Şekil 2.21. Arendiazonyum katyonları ile aminler arasındaki kenetlenmeler	17

Şekil	Sayfa
Şekil 2.22. Azo boyarmaddelerinde stereoizomeri	18
Şekil 2.23. Azo ve hidrazon boyarmaddesi.....	19
Şekil 2.24. (dhab)H ₂ ve (hpan)H ₂ boyarmaddelerinin hidrojen bağı gösterimi	21
Şekil 2.25. <i>o</i> -Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması	23
Şekil 2.26. Azo boyarmaddelerinin akriloil türevlerinin sentezi	25
Şekil 3.1. Sentezlenen azo boyarmaddeleri.....	27
Şekil 3.2. Sentezlenen azo boyarmaddelerinin akriloil türevlerinin eldesi	28
Şekil 4.1. 4-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi.....	29
Şekil 4.2. 3-hidroksi-4-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi.....	30
Şekil 4.3. 4-[(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi	31
Şekil 4.4. 3-hidroksi-4-[(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi	31
Şekil 4.5. 3-hidroksi-4-[(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi	32
Şekil 4.6. 4-[(<i>E</i>)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]-3-hidroksifenil prop-2-enoat sentezi.....	33
Şekil 4.7. 4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi.....	34
Şekil 4.8. 3-hidroksi-4-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi.....	35
Şekil 4.9. 3-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,2-diol sentezi.....	36
Şekil 4.10. 2-hidroksi-3-[(<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi.....	37
Şekil 4.11. 3-[(<i>E</i>)-(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol sentezi.....	38
Şekil 4.12. 2-hidroksi-3-[(<i>E</i>)-(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi ...	39
Şekil 4.13. 3-[(<i>E</i>)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol sentezi.....	40
Şekil 4.14. 3-[(<i>E</i>)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]-2-hidroksifenil prop-2-enoat sentezi.....	41

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. I numaralı bileşiğin IR spektrumu	45
Şekil 4.16. II numaralı bileşiğin IR spektrumu	45
Şekil 4.17. III numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	46
Şekil 4.18. IV numaralı bileşiğin IR spektrumu	46
Şekil 4.19. V numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	47
Şekil 4.20. VI numaralı bileşiğin IR spektrumu	47
Şekil 4.21. VII numaralı bileşiğin IR spektrumu	48
Şekil 4.22. VIII numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	48
Şekil 4.23. I numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	51
Şekil 4.24. II numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	51
Şekil 4.25. III numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	52
Şekil 4.26. IV numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	52
Şekil 4.27. V numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	53
Şekil 4.28. VI numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	53
Şekil 4.29. VII numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	54
Şekil 4.30. VIII numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	54
Şekil 4.31. IX numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	55
Şekil 4.32. X numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	55
Şekil 4.33. XI numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	56
Şekil 4.34. XII numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	56
Şekil 4.35. XIII numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu	57
Şekil 4.36. XIV numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu.....	57
Şekil 4.37. I numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.38. II numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	62

Şekil	Sayfa
Şekil 4.39. III numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	63
Şekil 4.40. IV numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.41. V numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 4.42. VI numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.43. VII numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 4.44. VIII numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 4.45. I numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	68
Şekil 4.46. II numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	68
Şekil 4.47. III numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.48. IV numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.49. V numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu	70
Şekil 4.50. VI numaralı bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu.....	70
Şekil E1.1. 2-amino-4-metil fenol IR spektrumu.....	76
Şekil E1.2. 2-amino fenol IR spektrumu.....	76
Şekil E1.3. 2-amino-4-klor fenol IR spektrumu.....	77
Şekil E1.4. 2-amino-4nitro fenol IR spektrumu.....	77
Şekil E1.5. Rezorsinolün IR spektrumu	78
Şekil E2.1. IX numaralı bileşiğin IR spektrumu	78
Şekil E2.2. X numaralı bileşiğin IR spektrumu	79
Şekil E2.3. XI numaralı bileşiğin IR spektrumu	79
Şekil E2.4. XII numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	80
Şekil E2.5. XIII numaralı bileşiğin IR spektrumu	80
Şekil E2.6. XIV numaralı bileşiğin IR spektrumu	81
Şekil E3.1. IX numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	81

Şekil	Sayfa
Şekil E3.2. X numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	82
Şekil E3.3. XI numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	82
Şekil E3.4. XII bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	83
Şekil E3.5. XIII bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	83
Şekil E3.6. XIV bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	84
Şekil E4.1. IX numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	84
Şekil E4.2. X numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	85
Şekil E4.3. XI numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	85
Şekil E4.4. XII numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	86
Şekil E4.5. XIII numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	86
Şekil E4.6. XIV numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. (dhab)H ₂ ve (hpan)H ₂ bileşiklerinin ¹³ C ve ¹ H NMR spektrumu değerleri	22
Çizelge 4.1. Elde edilen bileşiklerin IR titreşim değerleri	44
Çizelge 4.2. Elde edilen bileşiklerin molar absorbans değerleri	58
Çizelge 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumu Kimyasal Kayma Değerleri	61
Çizelge 4.4. Sentezlenen Bileşiklerin ¹³ C-NMR Spektrumu Kimyasal Kayma Değerleri	66
Çizelge 4.5. Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Log ϵ	: Molar soğurma katsayısı
- <i>o</i>	: Orto konumu
- <i>m</i>	: Meta konumu
- <i>p</i>	: Para konumu

Kısaltmalar	Açıklama
E.N.	: Erime noktası
DMF	: N,N-Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofur
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge
IR	: İnfrared (kızılötesi)
M	: Molarite
Nm	: Nanometre

1. GİRİŞ

Azo boyarmaddeleri -N=N- grubu bulunduran organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, çift bağlı iki azot atomuna fenil veya alkil gruplarının bağlanmasıyla oluşur. Aromatik diazo bileşiklerinin fenol veya aromatik aminlerle kenetlenmesi sonucu oluşan bu boyarmaddelerden, asidik hidroksil grubu içerenlere asidik azo boyarmaddeler, amin veya dialkil amin grubu içerenlere ise bazik azo boyarmaddeler denir. Alkil gruplarının bağlı olduğu bileşikler alifatik azo bileşikleri olarak adlandırılmaktadır. Hem aril hem de alkil gruplarını birlikte bulunduran pek çok azo bileşiği bulunmaktadır (Çanakçı, 2006).

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerin sayısı, diğer sınıftaki tüm boyaların sayısına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır (Özcan, 1984; Çanakçı, 2006).

Organik boyarmaddeler geleneksel olarak; tekstil, kağıt, plastik, deri, kozmetik, mürekkep ve besin endüstrisi gibi değişik alanlarda çeşitli maddelerin çekiciliğini ve dayanıklılığını artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Günümüzde ise elektronik ve özellikle reprografi gibi ileri teknoloji endüstrilerinde de büyük önem kazanmışlardır (Kocaokutgen, 1995).

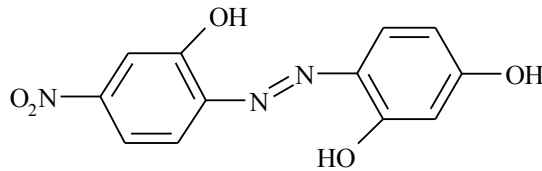
Azo renklendiricilerinin üretimi 1870 yılında başlamış ve bu tarihten sonra krisoidin (2,4-diaminoazobenzen), parared (4-nitrofenilazo-2-naftol) gibi çok sayıda boyarmadde üretilmiştir. 1912 yılında salisilik asit içeren azo boyarmaddelerinin metal komplekslerinin elde edilmesi ile metal kompleksli boyarmaddeler üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmış ve bunu izleyen yıllarda *o,o'*-dihidroksiazozo boyarmaddelerinin metal kompleksleri sentezlenmiştir. Çok hızlı gelişme gösteren boyarmadde endüstrisi, günümüze kadar çok değişik türde renklendiricilerin yapılmasına yol açmıştır. Azo bileşikleri boyarmadde sınıfının en önemlilerini oluşturmakla birlikte, bunlardan *o,o'*-dihidroksiazozo renklendiricileri ve metal kompleksleri en önemlilerindendir (Özkınalı, 2002).

Rezorsinol türevli boyarmaddelerin analitik kimyada indikatör olarak ve metal katyonlarının tayininde analitik reaktif olarak, optik ve fotoelektrik özelliklere sahip metaryaller olarak kullanımları yer almaktadır (Karipcin 2009; Leopold, 2009). Kaynaklarda rezorsinol türevli heterosiklikazo boyarmaddeleri yer almaktadır (Srijaranai, 2006; Gaber, 2008). Ancak rezorsinolden meydana gelen *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddeleri ve bunların spektroskopik özellikleri ile ilgili çalışmalara az rastlanılmaktadır. Yapılacak olan çalışmanın amacı da yeni rezorsinol türevli *o,o'*-dihidroksi azo boyarmaddelerinin ve metal komplekslerinin eldesi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasıdır.

Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri, konjuge asit-bazları oluşmasıyla renkte bir değişikliğe yol açtığından dolayı azo boyalar için çok önemlidir. Bu nedenle, uygulamada tekstil ürünlerini boyamanın yanı sıra indikatör olarak da sık kullanılırlar. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur (Üzdürmez, 2006).

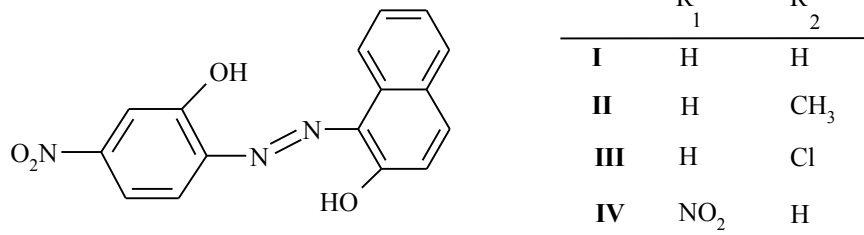
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Dakiky ve arkadaşları (1999); 2-hidroksi-4-nitrofenilazorezorsinol boyarmaddesini (Şekil 2.1) elde ederek, 10^{-4} - 10^{-5} mol.L⁻¹ derişimlerinde DMF ve DMSO içerisinde UV-VIS spektroskopisi ile tautomerik ve toplanabilirlik (agregasyon) davranışlarını incelemiştir. 1×10^{-5} mol.L⁻¹ gibi düşük derişimlerde 404 nm' de monoazo tautomerik şeklin, 6×10^{-5} mol.L⁻¹ de iki band halinde olmak üzere 420 nm'de dimerik şeklin ve 520 nm'de hidrazomonomerik şeklin varlığını tespit etmişlerdir. UV-VIS ölçümleri 22°C' de 36 gün (868 saat) sürmüştür ve her iki türün (hidrazo-azo) çözelti içerisinde dengeye gelmesi 450 saat karıştırıldıktan sonra gerçekleşmiştir. Toplanabilirlik davranışlarının ise sıcaklığa, kullanılan çözücüye, boyarmadde konsantrasyonuna ve en önemlisi zamana bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir.



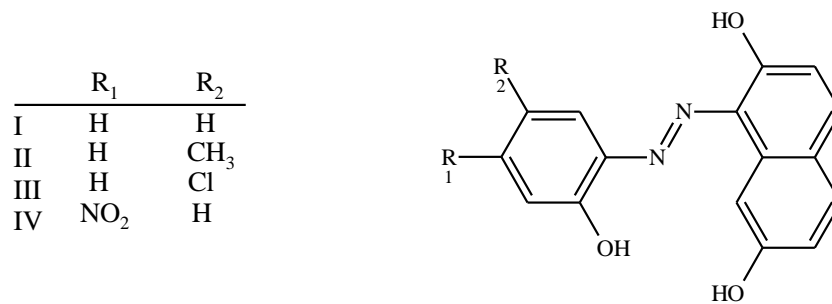
Şekil 2.1. 2-hidroksi-4-nitrofenilazorezorsinol boyarmaddesi

Kocaokutgen ve Özkınalı (2004); yılında yapılan çalışmada *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddeleri (Şekil 2.2) ve bunların krom komplekslerini elde ederek spektroskopik özellikleri incelenmiş, naylon ve yün türü kumaşlar boyanarak ışık, sürtünme (kuru ve yaş ortamda) ve yıkama haslık analizleri gerçekleştirilmiştir. Boyarmaddelerin aseton içerisinde çekilen UV-VIS spektrumlarında 420-435 nm arasında azo ve 482-495 nm arasında ise hidrazon tautomerik şekillerinin varlığı tespit edilmiştir. Boyarmaddelerin krom komplekslerinin ise UV-VIS spektrumlarında maksimum absorpsiyonlarının 54-110 nm arasında batokromik kaymaya uğradığı belirlenmiştir. Yapılan haslık analizleri çalışmasında ise komplekslerin boyarmaddelere göre daha yüksek haslık özelliklerine sahip oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 2.2. *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddesi

Akriloyl grubu içeren *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddelerini (Şekil 2.3) ve bunların krom komplekslerini elde ederek, yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV-VIS, IR, ¹H-NMR, elementel analiz ve kompleksler için manyetik duyarlılık ölçümleri) tayin edilerek, naylon ve yün kumaşlar boyanarak ışık, sürtünme (kuru ve yaş ortamda) ve yıkama haslık analizleri gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin UV-VIS spektrumları aseton ve DMF içerisinde çekilmiş, aseton içerisinde biri omuz şeklinde olmak üzere iki pik tespit edilmiştir. Bu piklerden 425-437 nm aralığında omuz şeklinde olan pikin azo tautomerik şekline, 481-495 nm aralığındaki diğer pikin ise hidrazon tautomerik şekline ait olduğu tespit edilmiştir. DMF içerisinde de benzer pikler gözlenmiştir. Standartlara göre boyanan naylon ve yün türü kumaşların yapılan haslık analizleri sonucunda boyarmaddelerin düşük ışık haslıkları iyi derecede sürtünme ve yıkama haslıkları elde edilirken, komplekslerin mükemmel derecede ışık ve yıkama haslıkları, iyi derecede sürtünme haslığı tespit edilmiştir (Kocaokutgen, 2004).

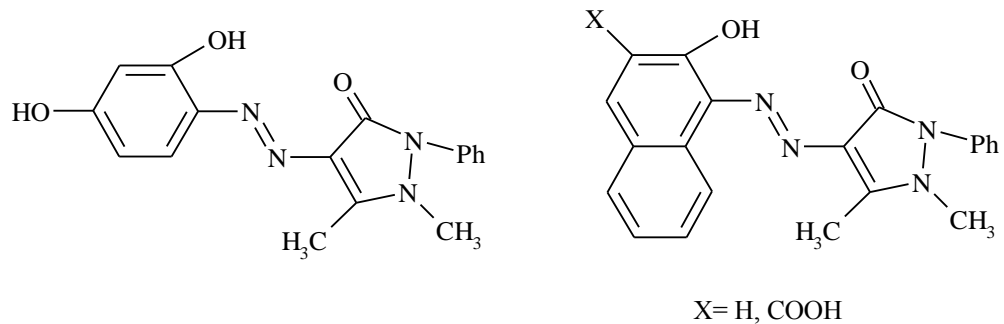


Şekil 2.3. *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddesi

4-(2-pridilazo)rezorsinol (Şekil 2.4) boyarmaddesinin metal iyonlarını eş zamanlı analizleri için HPLC (High-performance Liquid Chromatography) tekniklerinin basit bir kombinasyonu kullanılmıştır. HPLC ile basit bir işlemle birleştirilmiştir. Bu metot ile 4-(2-pridilazo)rezorsinol boyarmaddesi kullanılarak Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının başarılı bir şekilde ayrılması gerçekleştirilmiştir (Srijaranai ve ark., 2006).

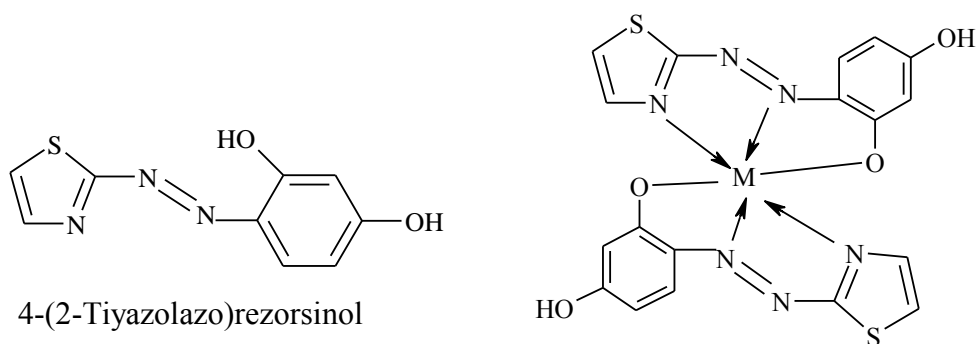
4-(2-pridilazo)rezorsinol boyarmaddesini ve bunun Zn(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II) ve Pb(II) komplekslerini elde ederek raman spektroskopik ve DFT (Density Functional theory) teorik çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy) spektroskopisini kullanarak bileşiklerin moleküler yapılarını, elektronik özelliklerini ve titreşim enerjilerini hesaplamışlardır (Leopold ve ark., 2009).

Hassanein ve arkadaşları (2008); 4-Aminoantipirinin diazonyum tuzunu elde ederek rezorsinol, β -naftol ve 2-hidroksi-3-naftoikasite (Şekil 2.4) kenetlenmesini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen boyarmaddelerin Ni (II), Co (II) ve Cu(II) komplekslerini elde ederek bunların çözelti ortamında spektrofotometrik çalışmalarını gerçekleştirmişler ve komplekslerin oluşumu için optimum şartları, stokiyometrilerini ve kararlılık sabitlerini belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar boyarmaddelerin Co(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının spektrofotometrik tayinlerinde indikatör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 2.4. 4-(2-pridilazo)rezorsinol boyarmaddesi

F. Karipcin ve arkadaşları (2009); 4-(2-tiazolazo)rezorsinol boyarmaddesini ve bunun Zn(II), Cu(II), Fe(II) ve Cd(II) komplekslerini (Şekil 2.5) elde ederek, bu bileşiklerin optik özellikleri ve yapı tayinleri çeşitli analitik ve fizikokimyasal yöntemlerle (elementel, termik analiz, AAS, elektrolitik iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile), UV-VIS ve IR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bütün komplekslerin oktahedral yapıda bulunduğu belirlenmiştir. Çeşitli pH ve çözücü ortamında ligand ve komplekslerinin absorpsiyon davranışları incelenmiştir.

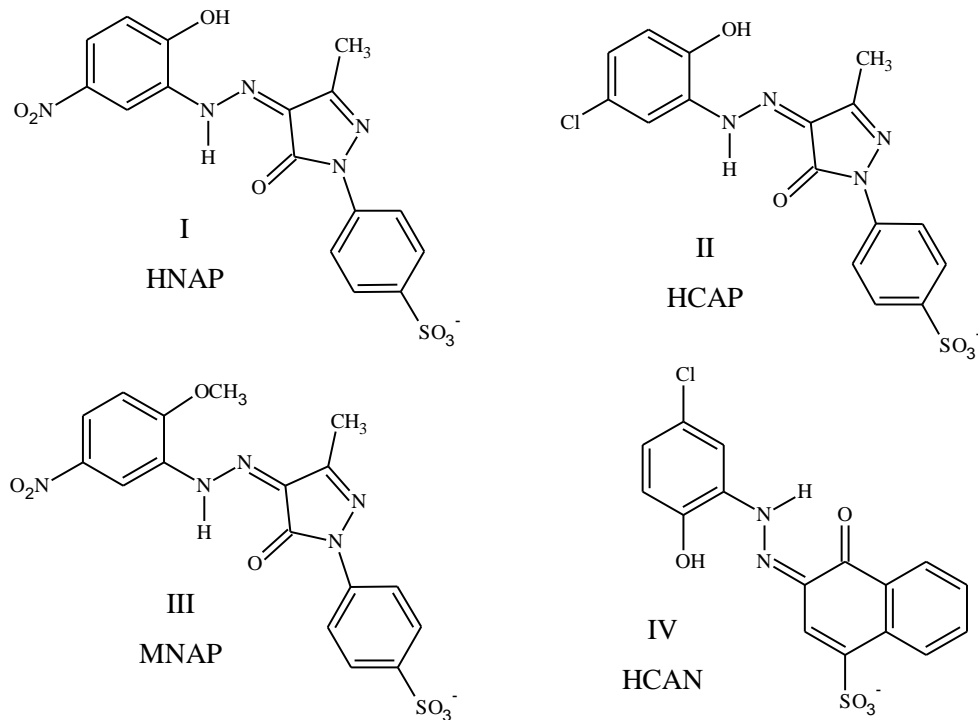


Şekil 2.5. 4-(2-Tiyazolazo)rezorsinol boyarmaddesi ve kompleksi

Boyarmaddelerin agregasyonu sulu çözeltileri biyolojide, yüzey kaplamada, tekstilde, fotoğrafçılıkta ve analitik kimyada oldukça önemlidir. Agregasyonun modunu belirlemek amacıyla; denge içinde sabit agregasyon ve boyarmaddelerin agregasyonunu araştırmak için çeşitli metodlar, örneğin; polarografi, kondüktometri, UV-vis, NMR, ışık saçılması, ve elektrolit efekt ölçümleri yapılmıştır. *o,o'*-dihidroksi azo bileşenlerinin tautomerizmi, farklı türlerin dengede olması nedeniyle tam olarak rasyonelize değildir (azoenol-hidrazoketon ve monomer-dimer), çözücünün doğası gereği oldukça etkilenir. X-ray ve ¹³C NMR'ı gösterir ki fenoksi protonu azot ve oksijen atomları arasında 2×10^{-3} oranında çözeltide de katı haldeki gibi molekül içi hızlı geçiş vardır. Bazı boyarmaddelerin agregasyonu üzerinde sülfonat gruplarının etkisi araştırılmıştır. Agregasyon oranı sülfonasyon derecesinin değişmesinden etkilenmemiştir. Ancak sülfonat gruplarının sayısının artışı, tüm sıcaklıklarda incelenerek agregasyonun değerini artırdığı bulunmuştur (Dakiky ve ark., 1999).

Dakiky ve arkadaşlarının (1999) yaptığı bu çalışmada, üç mono-sülfonat aril azo pirazol ve bir aril azo boyarmaddelerinin sulu çözeltileri UV-vis spektrumunda konsantrasyon etkisi çalışılmıştır. Absorpsiyon üstünde sıcaklığın etkisi, ve sonuç olarak farklı türlerin varlığı incelendi. Solventler içerisinde bu boyarmaddelerin UV-vis spektrumu sulu çözeltilerde karşılaştırıldı ve farklı türlerin varlığı tartışılmıştır. Bu çalışmada boyarmaddelerin agregasyon içerisinde hidrojen bağının ters çevrilmesi için yeni bir yaklaşım çabası üstlenilmiştir.

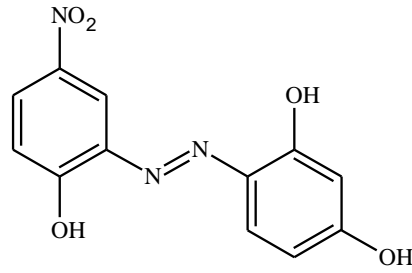
Boyarmaddelerin ikisi katı halde ve konsantre çözeltide sadece hidrazo yapıda olduğu görülmüştür. DMSO içerisinde çekilen $^1\text{H-NMR}$ ve COSY (correlation spectroscopy) spektrumunda boyarmaddenin hidrazo formunda olduğu görülmüştür. Seçilen azo boyarmaddeler yapısı karşılaştırılabilir olanlardır. Değişen oksokrom gruplar ($-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{Cl}$) ve bağlı metil fenil pirazolon ve Neville-Winther's asidi içermektedir (Şekil 2.6). Bu değişiklikler kromoforların karakterlerini ortaya çıkarmış ve karşılaştırılabilir sonuçlar sunmuştur.



Şekil 2.6. Hidrazo-azo yapısına sahip *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddeleri

o-hidroksi azo boyarmaddelerinin tautomerik davranışları farklı çözücüler içerisinde belirlenebilir. Bu tautomerizasyon, nitrojen ve oksijen atomları arasında molekül içi proton transferleri ile sonuçlanır. NMR spektroskopisi, UV-vis incelemesi gibi çeşitli tekniklerle azo ve hidrazo formlarının gerçek konsantrasyonunun kantitatif belirlenmesi sağlanmıştır. Hidroksi azo boyarmaddeleri azo-hidrazon tautomerizmine uğrayabilir, bunlar hidroksi grubunun azo grubuyla konjuge olduğu *o*-hidroksi ve *p*-hidroksi azo boyalardır. Bu tür tautomerizm aslında çeşitli faktörlere bağlı olarak görülmektedir, fakat azo ve hidrazo tautomerliği esas olarak termodinamik kararlılığa bağlıdır. Ayrıca çözücü türünün de tautomerizm üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Genellikle, daha polar çözücülerde hidrazon formunda daha az polar çözücülerde ise azo formundadır. Bu konuda hidroksi azo boyalarının bir serisi çeşitli polaritelerde çözücülerle UV spektrumu üzerinde yoğun olarak çalışılmıştır. Azo-hidrazo tautomerizmi veya monomer dimer dengesi üzerinde çözücü etkisinin, çözücünün fiziksel parametreler (polarite, dielektrik sabiti ve kırılma indeksi) ile bir ilişkisinin olmadığı bulunmuştur; bu etkinin çözücünün yapısına ve mikroskopik çevrede boyarmaddenin solvent matrisine bağlı olduğu görülmüştür. Ayrıca sıcaklığın azo-hidrazon tautomerizmi dengesine etkisinin olduğu bulunmuştur. Çeşitli sıcaklıklarda elektronik spektrumlarının ve HOMO quantum hesaplamaları molekülün dimerizasyonundan sonra proton transferi olduğunu göstermiştir. Monomer dimer dengesi varlığında; yüksek boyarmadde konsantrasyonunda meydana gelen agregasyonun çözücü içinde azo hidrazon tautomerlerinin kayda değer bir etkisi bulunmuştur (Dakiky ve ark., 1999).

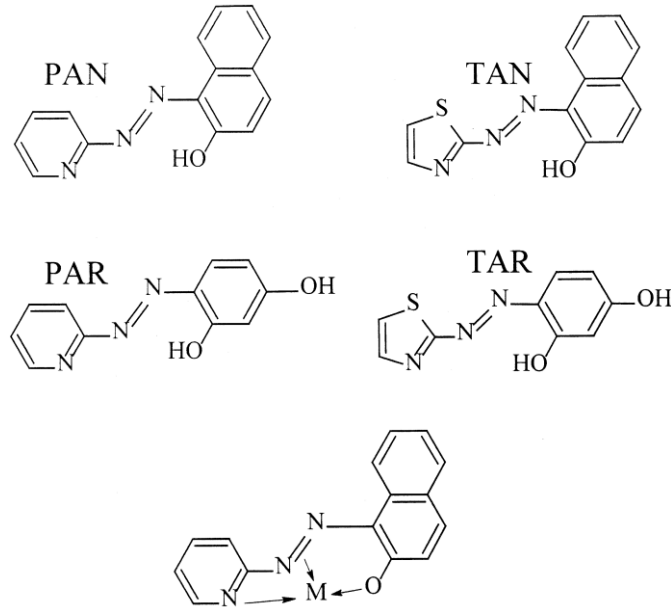
Dakiky ve arkadaşlarının (1999) yapmış olduğu bu çalışmada; 2-hidroksi-4-nitrofenil azorezorsinolün (Şekil 2.7) konsantrasyonunun değişiminin etkisiyle DMF ve DMSO içinde çeşitli tautomerik formları incelenmiştir. Bu çalışmada şundan bahsetmek önemlidir, monomer dimer dengesi üzerinde zamanın etkisi ve onların kinetikleri analiz edilmiştir. Bu çok önemli iki faktör daha önce bazı analitik çalışmalarda göz ardı edilmiştir; oysa ki bu faktörler azo hidrazon tautomer formlarının kantitatif tayinine ilişkin sonuçları yüksek derecede etkilemiştir.



Şekil 2.7. 2-hidroksi-4-nitrofenil azorezorsinol boyarmaddesi

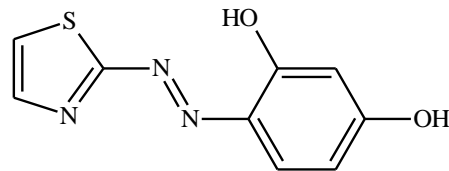
Zorlayıcı çevresel yönetmeliklerin ışığında ve kirliliğin bilinen kaynağını ortadan kaldırmak için verilen çabalar, sanayiden gelen çeşitli girişimlerle daha az kirliliğin olduğu alternatif endüstriyel teknolojilerin keşfedilmesine yol açmıştır, fakat henüz ekonomik açıdan kullanıcı dostu değildir. Bu çabaların belli bir odağı özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan uçucu organik bileşenin değiştirilmesidir, örneğin; ulusal mineral Birliği NMA raporunda,yeni çevre dostu projerin geliştirildiği görülmektedir.

Sulu bifazik sistemleri (ABS) hidrofobik anyonik türleri ayırmada çevre dostu bir yöntem sağladığı tespit edilmiştir. PAR, TAR, TAN ve PAN bileşiklerinin (Şekil 2.8) ABS içerisinde ve uygun pH'da metal iyonlarını ekstrakte etmekte kullanılmıştır (Visser ve ark. 2000).



Şekil 2.8. Naftol ve rezorsinol bazlı azo boyarmaddeler ve metal kompleksleri

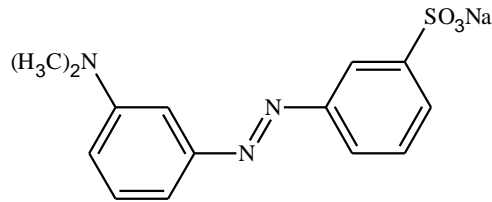
Azo bileşikleri ve onların geçiş metalleri ile olan kompleksleri fizikokimyasal özellikleri ve birçok önemli kullanım alanları olması nedeniyle büyük önem taşır. Yüksek boyarmadde haslıkları ve geniş çalışma alanları olduğu için optik veri kayıt cihazlarında, fotokromik materyallerde, kimyasal analizler ve ilaç kimyası alanlarında kullanılırlar. Ayrıca, azo bileşikleri biyolojik reaksiyonlarda da önemli kullanım alanı bulurlar. Örnek olarak, DNA ve RNA'nın inhibisyonu, protein sentezleri, bakterilere ve mantarlara karşı biyolojik aktivite verilebilir (Şekil 2.9) (Karipcin, 2010).



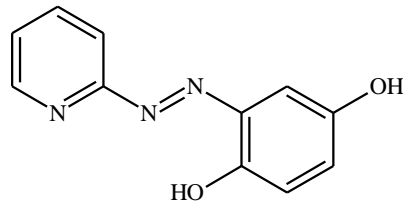
Şekil 2.9. 4-(2-tiazolilazo)rezorsinol boyarmaddesi

Azo boyarmaddeler bir veya daha fazla azo grubu varlığında ve fonksiyonel gruplarla, aromatik halkaların kimyasal yapılarındaki yaygın gruplarıyla karakterize

edilerek, sülfonik asit grupları rapor edilmiştir. Birçok çalışma, onların metabolit veya boyarmaddelerinin toksik olabileceğini ve potansiyel kanserojen ve yaşam organizmaları üzerinde alerjenik ve mutajenik olduğunu göstermiştir. Azo boyarmaddeler birincil olarak üstün dayanıklılıklarından, fotolitik stabilitelelerinden ve mikrobiyal bozulmaya karşı dirençlerinden dolayı kumaş uygulamalarında kullanılırlar. Azo boyalar içeren renkli atık sular önemli çevre sorunları ile sonuçlanabilir. Bu nedenle sulu çözeltileri yüksek hacimlerde çevreye salınmadan ortadan kaldırılmalıdır (Şekil 2.10 ve Şekil 2.11) (Sheikhian, 2014).

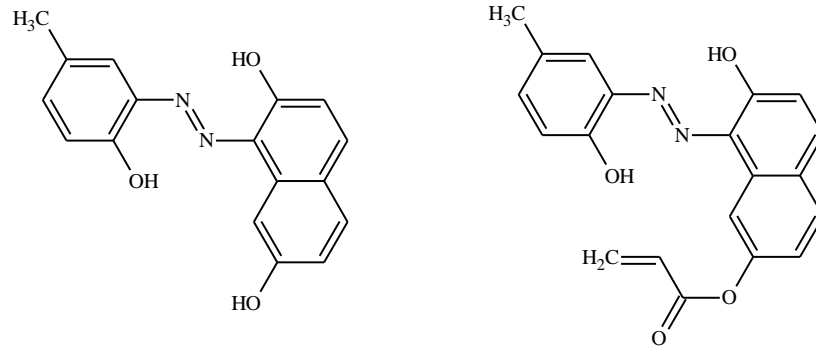


Şekil 2.10. Metil oranj boyarmaddesi

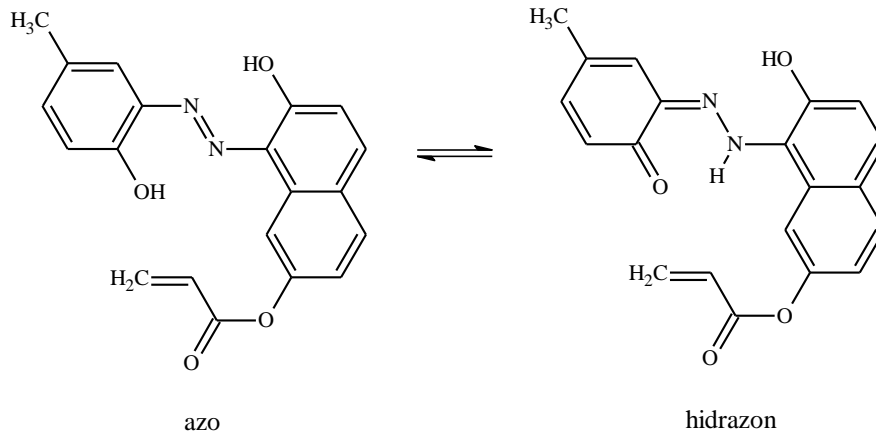


Şekil 2.11. 4-(2-piridilazo)-rezorsinol boyarmaddesi

Azo boyarmaddeler ve onların kompleksleri yaşam organizmalarının kimyası üzerinde büyük bir rol oynamaktadır ve onların biyolojik önemi konusundaki çalışmalar devam etmektedir. Mantarların ve bakterilerin çoklu ilaçlara karşı dirençli türlerinin yayılması ve bunlara karşı olan ilaçların az sayıda mevcut olması antibakteriyel bileşiklerin yeni bir sınıfının keşfini zorunlu kılmaktadır. Özellikle şifalı bitkiler ve onlardan izole edilmiş bileşenler antimikrobiyal özelliklerin denenmesinde kullanılır (Şekil 2.12) (Avcı, 2012).



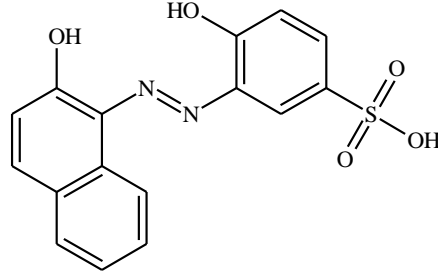
Şekil 2.12. Naftol bazlı *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesi ve akriloil türevi



Şekil 2.13. Akriloil türevli *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesinin azo-hidrazo tautomer yapısı

Tekstil atık sularını ve boyarmaddeleri renksizleştirmek için elektrolitik işlem kullanımı son yıllarda ilginin arttığı bir konu olmuştur. Dirençli organik bileşiklerin; özellikle siyanitlerin, fenollerin ve tiyosiyanatların endüstriyel atık sularından ayrışması 1950'lerden beri araştırma ve patent konusu olmuştur (Kuhn, 1971). Abdo ve Al-Ameeri'ye (1987) göre, boyalar içeren atıkların anodik oksidasyonu tekniği yapılan araştırmalara dayanarak 1970'lerde Japonya'da geliştirilmiştir. Son yıllarda, bazı araştırma grupları boyarmaddelerin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için direkt yükseltgen ve indirekt kimyasal yükseltgenle elektrokoagülasyon ya da elektroflokülasyon gibi farklı uzaklaştırma yöntemleri kullanmışlardır. Margaret J.

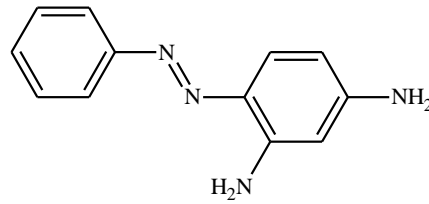
Kupferle ve grubu tarafından yapılan çalışmada azo boyarmaddesi kullanılarak; Acid Alizarin'in Violet N (AAVN)'in (Şekil 2.14) renk giderme oranları üzerine kimyasal yapının etkisini araştırmışlardır (Kupferle, 2004).



Şekil 2.14. Asit alizarin violet

2.1. Diazonyum Tuzunun Oluşturulması

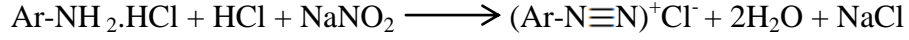
Diazolama reaksiyonu ilk defa 1858 yılında Peter Griess tarafından gerçekleştirilmiştir. 1876 yılında da aynı bilim adamı tarafından diazolama reaksiyonu azo kimyasında naftalin türevlerinin sentezinde uygulanmıştır. İlk endüstriyel boyarmaddesi Chrysodine G (Şekil 2.15), 1875 yılında Caro tarafından sentezlenmiştir (Hantzsch ve ark, 1901).



Şekil 2.15. Chrysodine G azo boyarmaddesi

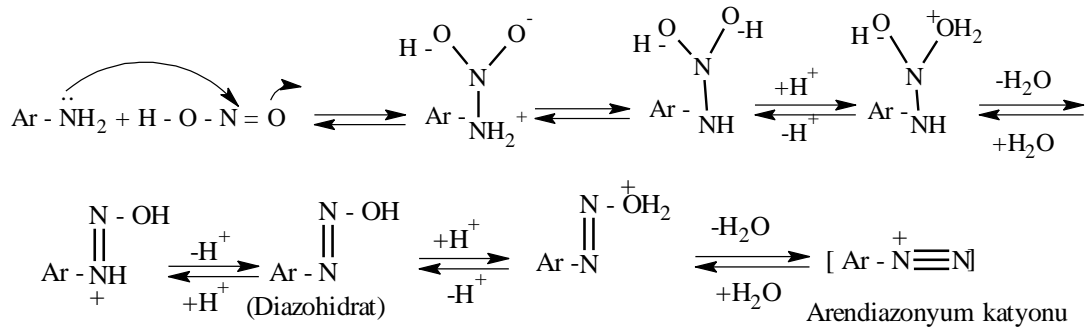
Aromatik bir sistemin bir hidrojeninin yerinde, azotlar arasında üçlü bağa sahip fonksiyonel grup içeren bileşiklere diazonyum tuzları denir. Kuvvetli asitli ortamlarda $(Ar-N=N)^+X^-$ şeklinde gösterilen tuzlar meydana gelirken, kuvvetli bazik ortamlarda $(ArN_2O)^+M^-$ şeklinde diazotatlar meydana gelir.

Diazonyum tuzlarının hazırlanmasında, önce amin 2.5-3 kat fazla (genellikle HCl veya H₂SO₄ kullanılır) asitte çözülür ve 0 °C'a kadar soğutulur (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Diazonyum tuzunun hazırlanma reaksiyonu

Denkleme göre iki eşdeğer gram asit alınmalıdır. Bunlardan biri aromatik amin ile tuz oluşturur. İkincisi NaNO₂'den nitroz asit yapar. Yapılan deneylerde 2.5-3 kat fazla asit alınmasının nedeni, reaksiyon sonuna doğru çözeltinin nötrlüğe yaklaşarak, henüz reaksiyona girmemiş olan aminin kenetlenme reaksiyonunu vermesini önlemek içindir (Şekil 2.17) (Zollinger, 1961).



Şekil 2.17. Diazonyum tuzunun hazırlanma mekanizması

Aromatik primer amine nitrit anyonu veya nitroz asit molekülü etkiyerek reaksiyon başlayabilir. Her iki mekanizma da yukarıdaki şekilde gösterilmiştir.

2.2. Diazolandırma Reaksiyonlarında Teknik Yöntemler

2.2.1. Doğrudan diazolama

Primer aromatik amin sulu HCl ve H₂SO₄ içinde çözülür veya süspansiyonu yapılır. Üzerine sulu NaNO₂ ilave edilir. Bir ekivalent amine karşı 2.5-3 ekivalent asitin fazlası konur. Reaksiyon 0-5 °C de çalışılır.

2.2.2. İndirekt diazolandırma

Sülfonik ya da karboksilik asit grubu içeren aminler genellikle seyreltik asitlerde zor çözülür. Hesaplanan miktarda NaNO_2 çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma soğutulmak suretiyle ve karıştırılarak asit eklenir.

2.2.3. Zayıf bazik aminlerin diazolanılması

Zayıf bazik amin derişik H_2SO_4 'te çözülür. Katı halde NaNO_2 ve derişik H_2SO_4 'ten kolayca elde edilebilen nitrosil sülfat asidiyle diazolanır.

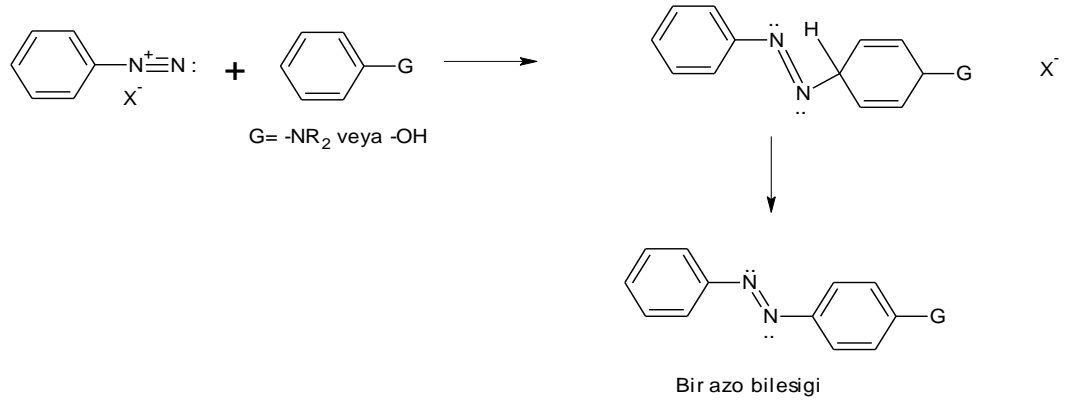
2.2.4. Organik çözücülerde diazolandırma

Suda çok zor çözünen veya hiç çözünmeyen aminler, buzlu sirkede veya su ile seyreltilen alkol gibi bir çözücüde çözülür. Asit ilavesinden sonra yöntemdeki gibi reaksiyona devam edilir. Bütün reaksiyonlarda sıcaklık, pH ve konsantrasyon reaksiyonun yürüyüşünü etkiler. Diazonyum tuzları sulu çözeltide ve genellikle soğukta dayanıklıdır, sıcakta bozunur. Azot çıkışı ile fenollere dönüşür (Çanakçı, 2006).

2.3. Kenetlenme Reaksiyonu

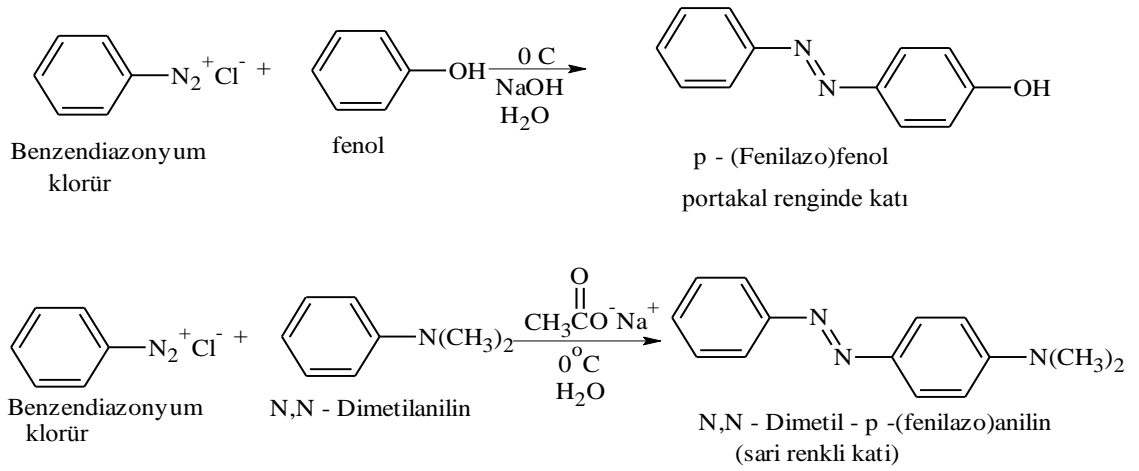
Arendiazonyum iyonları zayıf elektrofillerdir. Bunlar ancak fenoller ve üçüncül arilaminler gibi oldukça etkin aromatik bileşiklerle tepkimeye girebilirler ve azo bileşikleri verirler. Bu elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimesine çoğu kez diazo kenetlenme tepkimesi adı verilir (Şekil 2.18).

Genel Tepkime



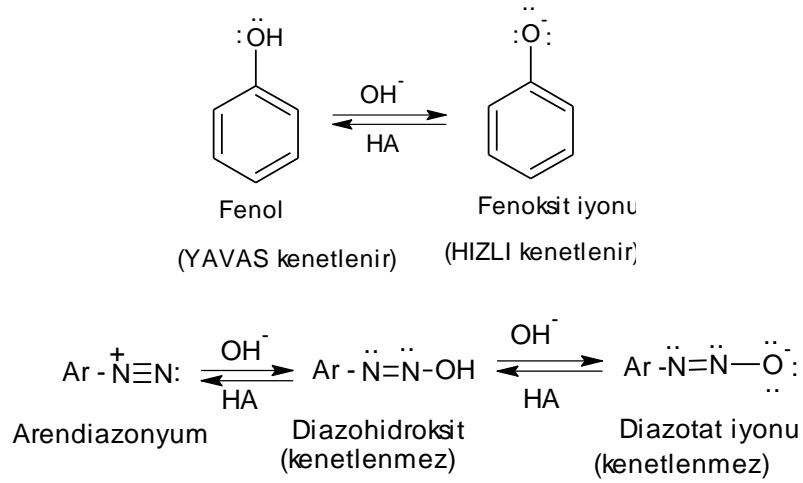
Şekil 2.18. Genel kenetlenme reaksiyonu

Özel Örnekler



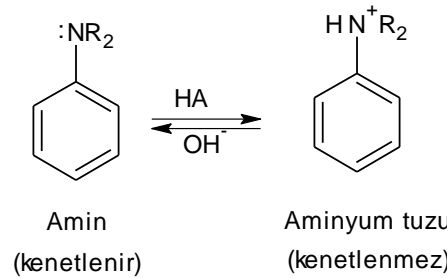
Şekil 2.19. p-(fenilazo)fenol ve N,N-dimetil-p-(fenilazo)anilin kenetlenme reaksiyonları

Arendiazonyum katyonları ile fenoller arasındaki kenetlenme tepkimeleri en hızlı hafif bazik çözeltilerde gerçekleşir (Şekil 2.20). Bu koşullarda fenolün büyük bir kısmı fenoksit iyonu, ArO^- , halinde bulunur. Fenoksit iyonu elektrofilik yer değiştirme tepkimelerinde fenolün kendisinden daha etkindir. Eğer çözelti çok bazik ($\text{pH} > 10$) olursa, arendiazonyum tuzunun kendisi hidroksit iyonu ile etkileşir ve etkinliği nispeten az olan diazohidroksit ya da diazotat iyonuna dönüşür:



Şekil 2.20. Arendiazonyum katyonları ile fenoller arasındaki kenetlenme tepkimeleri

Arendiazonyum katyonları ile aminler arasındaki kenetlenmeler (Şekil 2.21) hafif asidik (pH = 5-7) çözeltilerde en hızlıdır. Bu koşullarda arendiazonyum katyonunun derişimi en yüksektir ve aynı zamanda, aminin etkin olmayan aminyum tuzuna çevrilmemiş kısmı en fazladır:



Şekil 2.21. Arendiazonyum katyonları ile aminler arasındaki kenetlenmeler

Eğer çözeltilinin pH'sı 5'ten küçük olursa aminin kenetlenme hızı daha yavaştır (Solomon, 2002).

2.4. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri

Azo boyarmaddeleri yapılarındaki azot çift bağlarından dolayı geometrik izomeri gösterirler ve bütün azo bileşikleri cis- veya trans- izomerden birini içerir.

(Trans şekli daha kararlı). Son yıllarda cis- izomerler (Syn-), trans- izomerler de (anti-) izomerler şeklinde adlandırılmaktadırlar (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Azo boyarmaddelerinde stereoizomeri

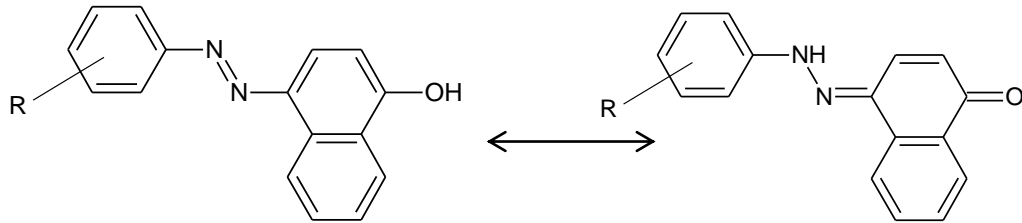
Cis- (syn-) ve trans-(anti-) azobenzenlerin ışık absorpsiyonları, toksik özellikleri, dipol momentleri birbirinden farklıdır. Trans-(anti-) azobenzenin dipol momenti yoktur. Cis-(syn-) izomerinin dipol momenti ise ($m=3.0 D$)dir. Bu iki izomerin erime noktaları, çözünürlükleri, kromatografik davranışları ve kristal yapıları birbirinden farklıdır (Le Fevre ve ark, 1939).

Azo boyarmaddelerindeki geometrik izomeri bu bileşiklerin fototropi olayı göstermesine sebep olur. Fototropi özellikle sarı ve turuncu renkli boyar maddelerin selüloz asetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında kuvvetli ışık altında renk tonunda değişiklik göstermesidir. Bu olay ışık altında trans şeklinin enerji olarak kısmen cis şekline dönmesi ile oluşur. Fototropi yalnızca boyarmaddeler elyafta çözüldüğünde geçerlidir (Çanakçı, 2006).

2.5. Azo Boyarmaddelerinde Tautomerizm

Azo/hidrazon (hidroksiazo boyarmaddeleri için), aminazo boyarmaddeleri için azo/imino ve protonlanmış azo boyarmaddeleri için azonyum/amonyum izomerleri oluşmaktadır. Azo/hidrozon izomerleri 1884 yılında keşfedilmiştir.

Benzendiazonyumklorürün 1-naftol ile yaptığı kenetlenme reaksiyonu ile portakal renkli boyarmadde elde edilmiştir. Aynı boyarmadde fenilhidrazinin, 1,4-naftakinon (Şekil 2.23) ile yoğunlaştırılması ile elde edilmiştir. Beklenen azo boyarmaddesi aşağıda gösterilmektedir. Oluşan iki yapı arasında denge, şekilde gösterildiği gibi varsayılmaktadır (Çanakçı, 2006).



Şekil 2.23. Azo ve hidrazon boyarmaddesi

2.6. Azo Benzen Türevlerinin Spektroskopik Özellikleri

Azobenzen türevlerinin UV spektrumlarında genelde iki tip bant görülür. Ultraviyole bölgesindeki bant genelde fenil halkasının elektronlarının uyarılmasından meydana gelir. İkinci bant ise, görülür bölgede $-N=N-$ grubunun π elektronlarının uyarılmasından oluşur.

Ultraviyole ve görünür bölgedeki bu bantların yeri ve absorpsiyon yoğunluğu, ortamın polaritesi ve fenil halkası üzerindeki süstitüentin yapısına ve pozisyonuna bağlıdır. Süstitüentin yapısından en çok görünür bölgedeki bant etkilenmektedir. Çözücünün polaritesi arttıkça her iki bant daha uzun dalga boyuna kayar. Örneğin, *p*-hidroksi azobenzen türevleri için; Etil alkol- Eter-Kloroform-Karbontetraklorür-Sikloheksan sırası gözlenmiştir.

Burada incelenen geçişler genelde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Azobenzendeki azot atomunun p -elektronları $n \rightarrow \pi^*$ geçişi kabul edilen, 360-450 nm arasındaki zayıf absorpsiyon bantları gösterirler. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi yasaklanmış olmasına rağmen p orbitali n orbitaline çok yakın ve aynı ortamda olmasından dolayı $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenir (Platt, 1951).

Azobenzenin görünen rengi $n \rightarrow \pi^*$ geçişi sonucudur. -N=N- grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisi benzen halkası üzerine elektron veren ve elektron çeken grupların bağlanmasından çok etkilenmektedir (Zollinger, 1961).

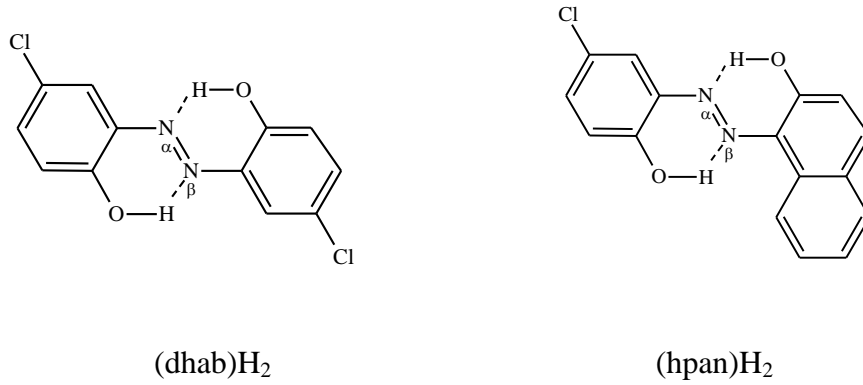
4-hidroksiazobenzen türevleri üzerine yapılan araştırmada, süstitüent etkisi incelenmiş ve görünür bölgedeki bandın fenil halkası üzerindeki süstitüentten çok fazla etkilendiği bulunmuştur. Farklı süstitüentler arasındaki batokromik etki gösterme sırası şu şekilde olduğu belirtilmiştir. $\text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{OH} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3$ (Issa ve ark., 1973).

Azobenzen türevlerinin IR spektrumlarında -N=N- gerilmesi, $1460\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenir. Bu bant birçok azo bileşiklerinde ya gözlenmez ya da çok zayıftır. Simetrik azo bileşiklerinde ise bu bant hiç gözlenmez (Smith, 1965).

Trans azobenzenler için -N=N- gerilmesi, $1380\text{-}1420 \text{ cm}^{-1}$ arasında da gözlenir. Ar-NH₂ bileşiklerinin C-N gerilmesi $1280\text{-}1330 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir. Yüksek frekanstaki bant asimetric gerilme titreşimine, düşük frekanstaki ise simetrik gerilme titreşimine aittir. Fenolik bileşiklerin O-H gerilmesi, eğer hidrojen bağı yapmışsa, $3600\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bant olarak görülür. Hidrojen bağı yapmamışsa $3200\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ keskin bir pik gözlenir. Para disüstitüe halkalarda $800\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ arasında kuvvetli bir bant görülür (Donald ve ark., 1979).

NMR spektroskopisi küçük kovalent bağlar için çok hassas bir araştırma aracıdır, ayrıca diamagnetik koordinasyon bileşiklerinin tanınmasında kullanılır (Josephsen, 1969; Hancock, 1979). *o,o'*-dihidroksi azo boyarmaddelerinin metal komplekslerinde azo grubundaki iki azot atomundan ($\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$) hangisinin metal iyonuna koordine olduğuna çeşitli NMR yöntemleriyle bakılabilir. Bunun için ^{15}N ile etiketlenmiş ^{195}Pt komplekslerinin NMR spektrumları izomerlerin tanınmasında kullanılır (Steiner,

1976). Genellikle kimyasal kayma değerlerinden koordine olmayan ligandların ve simetrik ve simetrik olmayan azo boyarmaddelerinin (Şekil 2.24) metal komplekslerinde N_{α} - N_{β} izomerlerinin her iki yapısı ve arasındaki farklılıklar da kolaylıkla tespit edilebilir (Çizelge 2.1) (Abildgaard, 1994).



Şekil 2.24. (dhab)H₂ ve (hpan)H₂ boyarmaddelerinin hidrojen bağı gösterimi

Çizelge 2.1. (dhab)H₂ ve (hpan)H₂ bileşiklerinin ¹³C ve ¹H-NMR spektrumu değerleri

	(dhab)H ₂		(hpan)H ₂	
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
1		139.0		130.0
2	11.02	154.5	10.83	146.9
3	7.10	119.9	7.02	117.5
4	7.43	132.9	7.17	126.7
5		123.9		124.2
6	1.97	119.2	7.89	114.9
7				132.2
8			16.13	174.5
9			6.78	125.3
10			7.88	140.9
11			7.71	128.8
12			7.43	126.2
13			7.59	129.2
14			8.48	121.5
15				132.6
16				127.6
1 ^e	8.62 ^d	149.9	2.38 ^d	54.1
2'	7.28	123.7	1.41	29.5
3'	7.68	135.9	1.29	20.9
4'			0.91	14.1

Sonuç olarak hepsi N_α azot atomuna koordine olduğu belirlenmiştir.

2.7. Azo Boyarmaddelerinin Kullanım Alanları

Azo bileşikleri; tekstil, ilaç, kağıt, plastik, boya ve kozmetik endüstrisinde kullanılır. Ayrıca; kimyasal analizlerde (indikatör olarak), matbaacılıkta (mürekkep olarak), biyolojik araştırmalarda (hücre boyanmasında) ve gıdalarda (renkleştirici olarak) kullanılan bileşiklerdir.

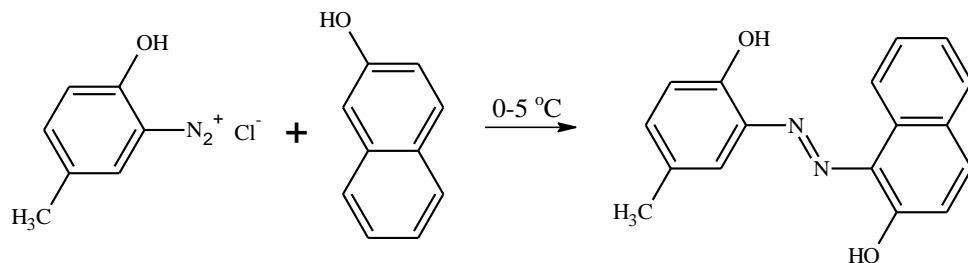
Kompleksleri, inorganik ve koordinasyon kimyası açısından önemlidir. Ligand olarak geçiş metalleri ile koordinasyon sayısı farklı sağlam kompleksler oluştururlar. Kompleks oluturma özelliklerinden yararlanılarak eser metal analizlerinde de kullanılabilirler (Florence ve ark., 1974; Çanakçı, 2012).

2.8. *o,o'*-Dihidroksiazoboyarmaddelerinin Sentezi

Azo boyarmaddelerinin sentezi için çok sayıda yöntem bulunmakla birlikte, bunlardan en büyük öneme sahip olanı, aromatik diazo bileşiği ile kenetlenme bileşeni arasındaki tepkimedir.

2.9. *o*-Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması ve Kenetlenmesi

o-Hidroksianilin türevleri diazolanıp tamponlanarak ve aynı ortam içerisinde kenetlenme bileşeni ile reaksiyona sokularak, karşılık gelen ürün elde edilir. Örnek olarak 2-hidroksi-4-metilanilin diazolanıp 2-naftolle kenetlenme tepkimesi verilebilir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. *o*-Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması

2.10. *o*-Hidroksianilin Türevlerinin Diazonyum Tuzu Şeklinde Katı Halde İzole Edilmesi ve Organik Çözücüler İçerisinde Kenetlenmesi

Nitro grubu gibi bazı süstitüe gruplar bulunması durumunda diazolan ürünler sulu ortamda kendiliğinden katı olarak ayrılırken; klor, metil gibi bazı gruplar durumunda ise diazolama ürünü, sulu derişik amonyum hekzaflorofosfat çözeltisi ile hekzaflorofosfat tuzu şeklinde çöktürülerek ayrılır.

Elde edilen diazonyum tuzları, dimetilformamit gibi organik çözücüler içerisinde çözümlenerek sodyum asetat gibi bir tampon ile uygun bir pH aralığında kenetlenme bileşenleri ile reaksiyona sokulup karşılık gelen ürünler elde edilir.

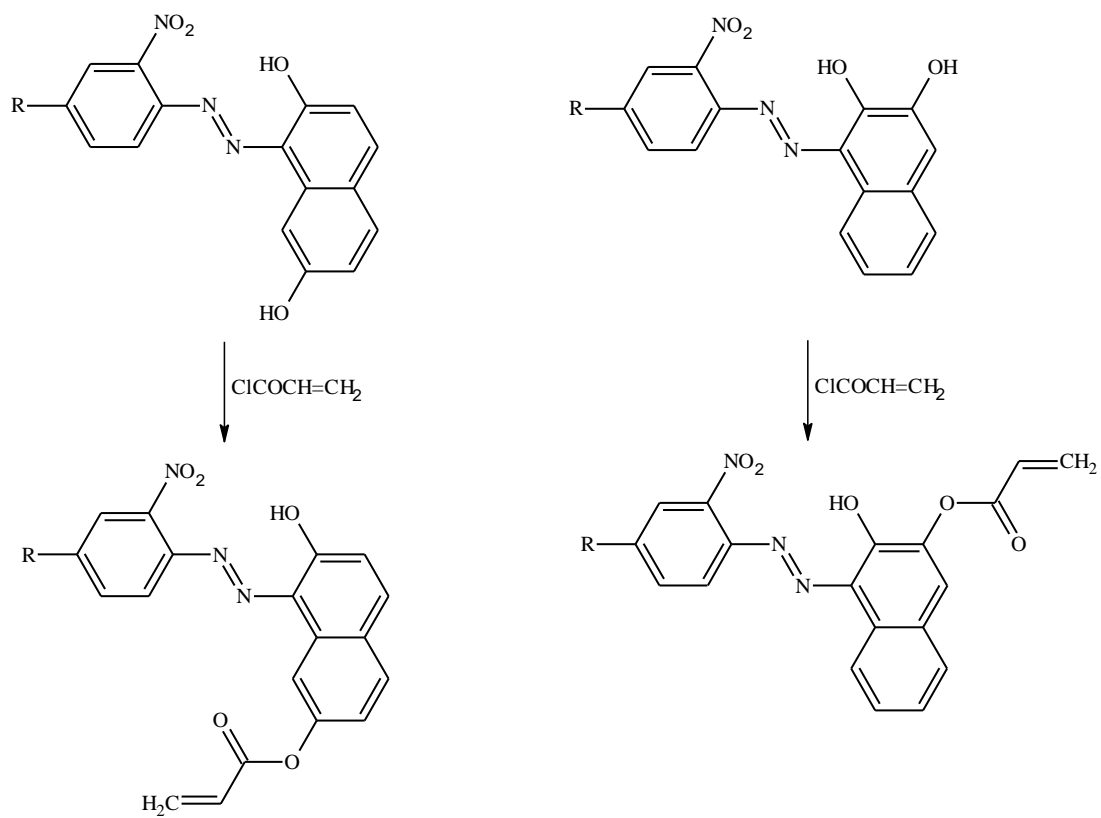
2.11. Diğer Sentez Yöntemleri

Nükleofilik bir bileşenin, sülfonilazidlerle etkileştirilmesi ile alkil veya arilsülfonamidlerin ayrılması sonucunda simetrik bir azo bileşiği elde edilmektedir. Kenetlenme bileşiği olarak α - veya β -naftol, aktif metil veya metilen gruplu heterosiklik bileşikler uygundur.

2.12. Azo Boyarmaddelerin Akriloil Türevlerinin Sentezi

Boyarmaddelerin akriloil türevlerinin sentezi, akriloil klorür ile Schotten-Bauman esterleşme tepkimesine göre faz-transfer reaksiyonu şeklinde gerçekleştirilir. Örnek olarak Şekil 2.26 numaralı boyarmaddelerin akriloil klorür ile vermiş oldukları tepkime verilebilir. Tepkimede, esterleşebilecek iki hidroksil grubu olmasına rağmen, sadece 3- ve 7- pozisyonlarındaki hidroksil grupları esterleşebilir.

2- pozisyonundaki hidroksil grubu azo grubunun azotu ile molekül içi hidrojen bağı yaptığı için esterleşme reaksiyonu meydana getirmez. Hidroksil grubunun molekül içi hidrojen bağı yaptığı ise $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile 10,5-16,5 ppm'de vermiş olduğu pik ile belirlenir.



Şekil 2.26. Azo boyarmaddelerinin akrilolil türevlerinin sentezi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

o,o'-dihidroksiazoboyarmaddelerin sentezinde; 2-amino-4-metilfenol (Aldrich, \geq % 97), 2-aminofenol (Aldrich, \geq % 99), 2-amino-4-klorfenol (Aldrich, \geq % 97), 2-amino-4-nitrofenol (Aldrich, \geq % 96), rezorsinol (BDH-Analar, \geq % 99,5), sodyum nitrit (Merck, extrapure, \geq % 99) ve çözücü olarak hidroklorik asit (Sigma Aldrich, %37) ve DMF (BDH-Analar, \geq % 99,5) kullanılmıştır.

o,o'-dihidroksiazoboyarmaddelerin akriloil türevlerinin sentezinde; akriloil klorür (Merck, \geq % 96), metalik sodyum (Merck, \geq % 99) ve çözücü olarak da THF (Merck, \geq % 99) kullanılmıştır.

Saflaştırma işlemlerinde, etilalkol (Merck, extrapure, % 100), kloroform (Merck, % 99-% 99,4), THF (Merck, extrapure, \geq % 99), DMF (BDH-Analar, \geq % 99,5) ve saf su kullanılmıştır.

Spektroskopik çalışmalarda; etilalkol (Merck, extrapure, %100), kloroform (Merck, % 99-99,4), DMF (BDH-Analar, \geq % 99,5) ve asitlik, bazlık ayarlaması için hidroklorik asit (Sigma Aldrich, %37) ve sodyum hidroksit (Sigma Aldrich, % 99-100) kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Erime noktasını belirlemek amacıyla Stuart Melting Point 30, dijital göstergeli erime noktası cihazı kullanılmıştır.

o,o'-dihidroksiazoboyarmaddelerin ve akriloil türevlerinin IR spektrumları ThermoScientific Class1 Laser Product markalı spektrofotometresiyle alınmıştır.

o,o'-dihidroksiazoboyarmaddelerin ve akriloil türevlerinin UV-VIS spektrumları Thermo Scientific Genesys 10S markalı spektrofotometresiyle alınmıştır.

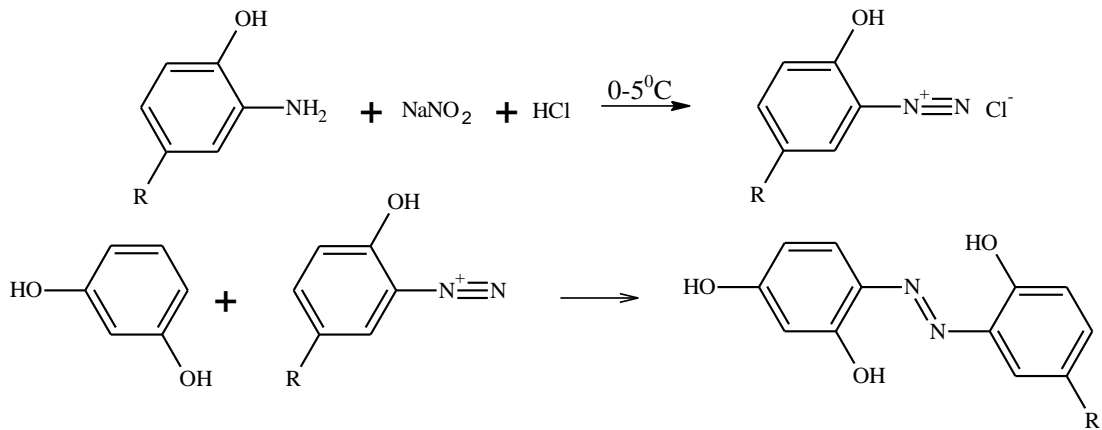
o,o'-dihidroksiazoboyarmaddelerin ve akriloil türevlerinin elementel analizleri (C, H ve N) Thermo Scientific marka Flash 2000 model cihaz ile yapılmıştır.

o,o'-dihidroksiazo boyarmaddelerin ve akriloil türevlerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları İnönü Üniversitesi ve Giresun Üniversitesi laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.3. Yöntem

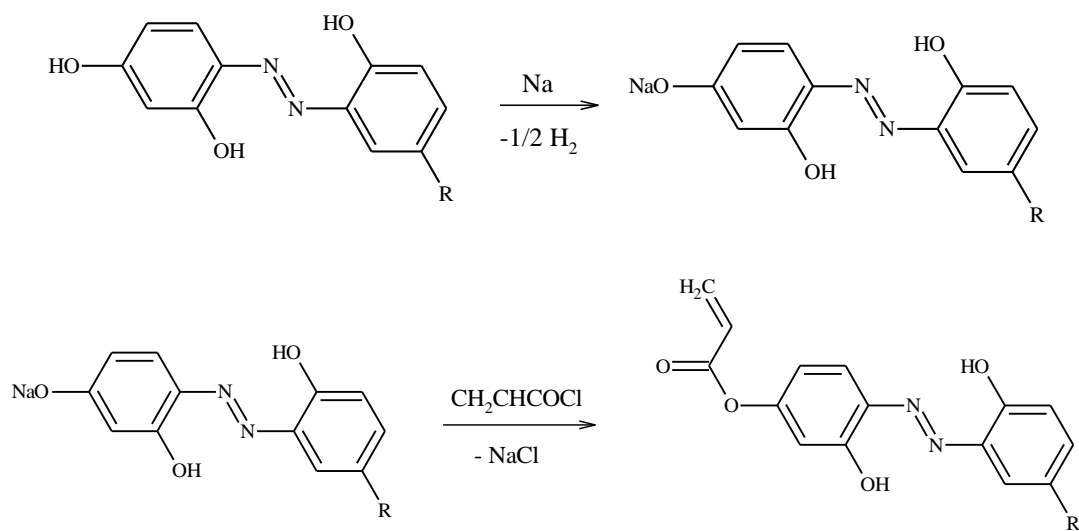
3.3.1. Sentez

Bu tez çalışmasında başlangıç maddesi olarak rezorsinol ve 2-amino-4-metil fenol, 2-amino fenol, 2-amino-4-nitro fenol ve 2-amino-4-klor fenol kullanılarak; 4-[(*E*)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,3-diol, 4-[(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol, 4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol, 4-[(*E*)-(5-kloro-2hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol bileşikleri sentezlendi (Şekil 3.1). Sentezlenen bileşikler saflaştırma işlemi uygulanarak akriloillenme basamağı için hazırlandı.



Şekil 3.1. Sentezlenen azo boyarmaddeleri

Akriloil türevli bileşiklerin eldesi için; sentezlenen bileşiklerin susuz THF içerisinde N₂ ortamında metalik sodyum ile etkileştirilmeleri ile bu bileşiklerin sodyum tuzları elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin sodyum tuzları aynı ortamda akriloil klorür ile etkileştirilmeleri sonucunda akriloil türevli bileşiklerin eldesi gerçekleştirildi (Şekil 3.2).



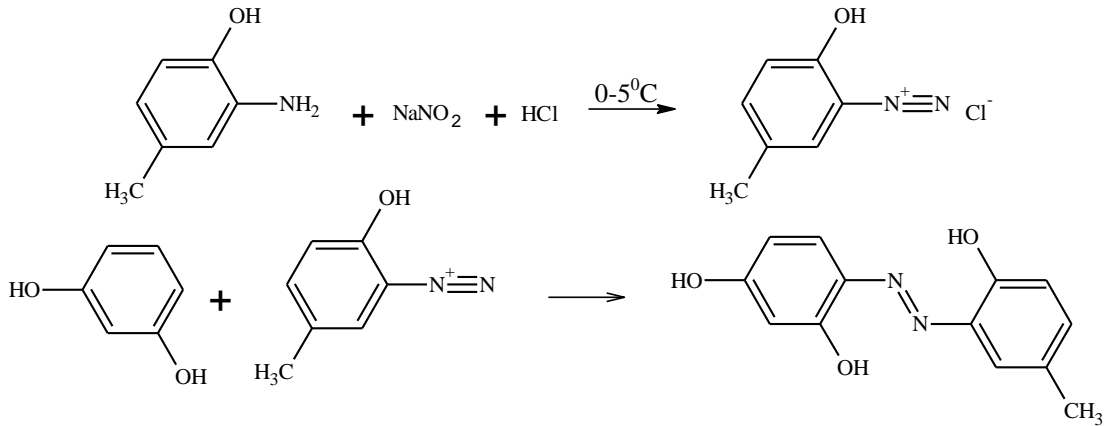
Şekil 3.2. Sentezlenen azo boyarmaddelerinin akriol türevlerinin eldesi

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Sentez Çalışmaları

4.1.1. 4-[(*E*)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,3-diol (I) sentezi

2-Amino-4-metil fenol(1,23 g; 0,01 mol) 20 mL saf su ve 3 mL derişik hidroklorik asit çözeltilisinde çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutuldu. NaNO₂ (0,69 g; 0,01 mol) 5 mL saf suda çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutulduktan sonra diazonyum klorür çözeltilisine karıştırılarak, damla damla soğuk ortamda ilave edildi. Diazolandırma işlemi 30 dk daha karıştırılarak tamamlandı. Rezorsinol (1,10 g; 0,01 mol) 20 mL DMF' de çözümlenerek 0-5 °C' a soğutuldu. 7,5 g sodyum asetat ilave edilerek 3 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile çöktürülen ürün (Şekil 4.1) saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen boyarmadde etanol/su karışımında saflaştırıldı. Verim: %78 EN: 153–155 °C

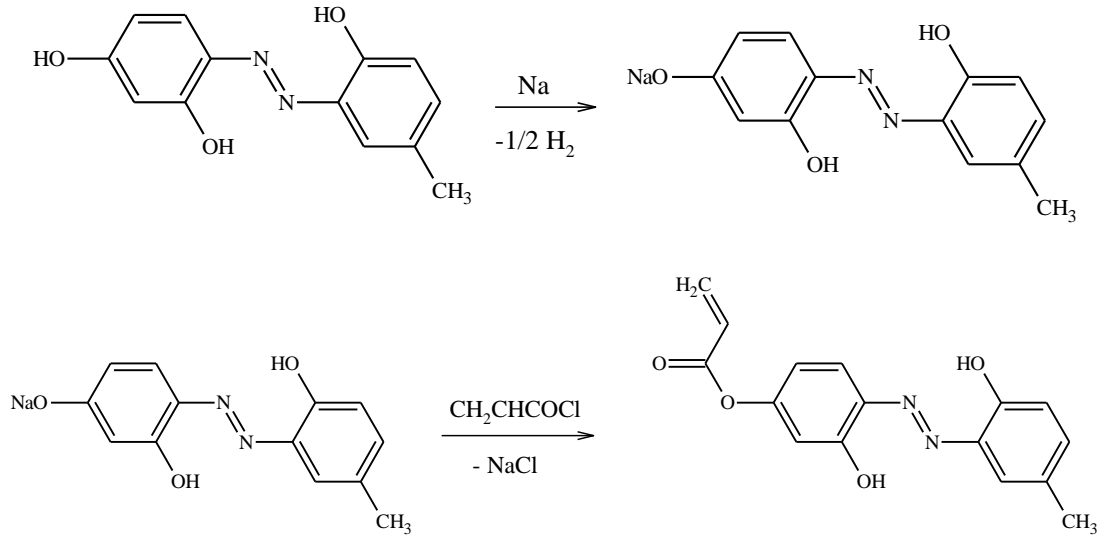


Şekil 4.1. 4-[(*E*)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi

4.1.2. 3-hidroksi-4-[(*E*)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]fenil prop-2-enoat (II) sentezi

4-[(*E*)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,3-diol (0,5490 g; 2,25 mmol) elde edilen boyarmadde 20 mL susuz THF içerisinde çözümlenerek, metalik sodyum (51,75 mg; 2,25 mmol) ile N₂ ortamında bir gece karıştırıldı. Elde edilen sodyum tuzu % 96'lık akriloil klorür (0,189 mL; 2,25 mmol) ile etkileştirildi. Bir gün oda

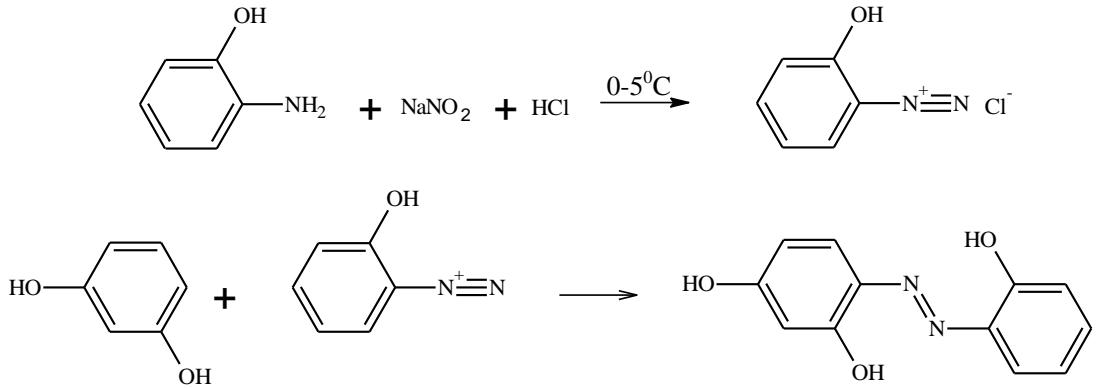
sıcaklığında N_2 ortamında karıştırıldıktan sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı ve çözücünün uçurulması ile akriloil türevli madde elde edildi (Şekil 4.2). Elde edilen ürün etanol ile çözülüp, NaCl ve safsızlıklar süzüldü. Süzüntü su ile çöktürülerek saf ürün elde edildi. Verim: % 58 EN: 116-118 °C



Şekil 4.2. 3-hidroksi-4-[(E)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi

4.1.3. 4-[(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol (III) sentezi

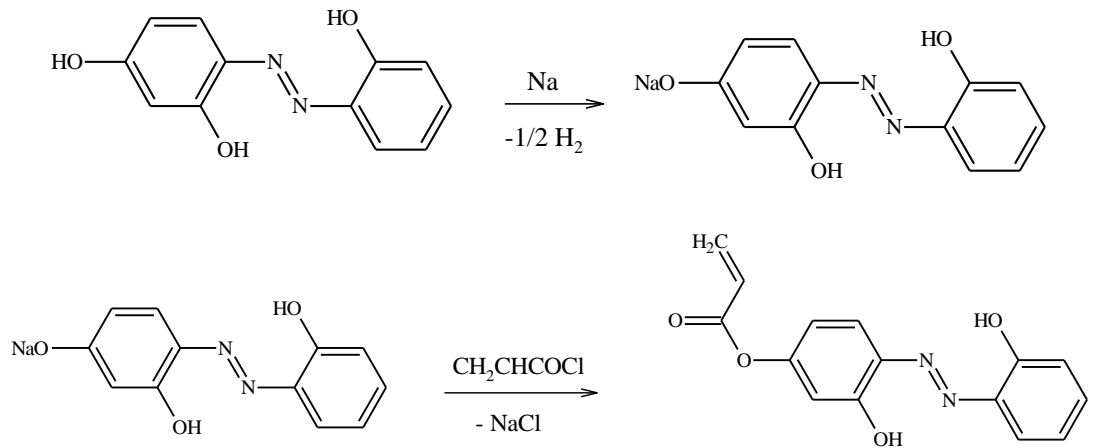
2-Amino fenol (1,09 g; 0,01 mol) 20 mL saf su ve 3 mL derişik hidroklorik asit çözeltisinde çözülerek 0-5 °C' a kadar soğutuldu. NaNO₂ (0,69 g; 0,01 mol) 5 mL saf suda çözülerek 0-5 °C' a kadar soğutulduktan sonra klorür çözeltisine karıştırılarak, damla damla soğuk ortamda ilave edildi. Diazolandırma işlemi 30 dk daha karıştırılarak tamamlandı. Rezorsinol (1,09 g; 0,01 mol) 20 mL DMF' de çözülerek 0-5 °C' a soğutuldu. 7,5 g sodyum asetat ilave edilerek 3 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile çöktürülen ürün (Şekil 4.3) saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen boyarmadde etanol/su karışımında saflaştırıldı. Verim: %85 EN: 136–138 °C



Şekil 4.3. 4-[(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi

4.1.4. 3-hidroksi-4-[(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat (IV) sentezi

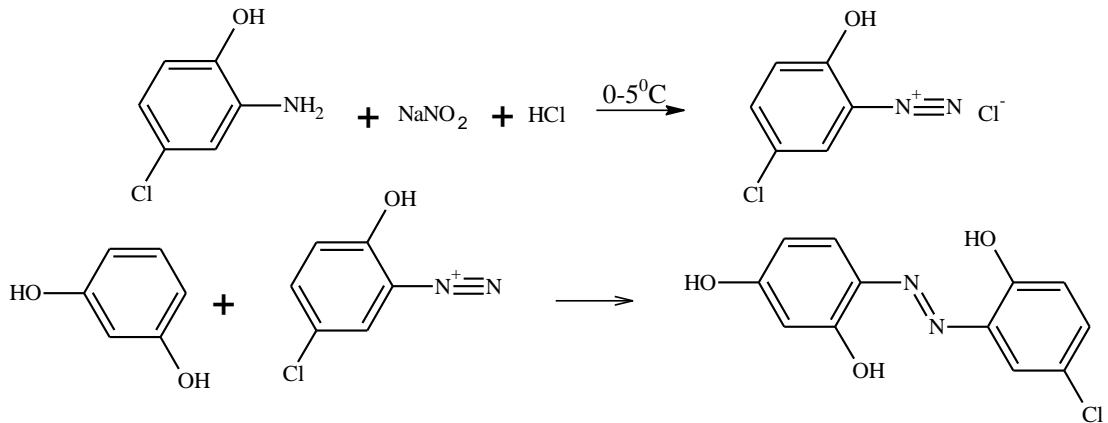
4-[(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol (0,6026 g; 2,62 mmol) elde edilen boyarmadde 20 mL susuz THF içerisinde çözülerek, metalik sodyum (60,26 mg; 2,62 mmol) ile N₂ ortamında bir gece karıştırıldı. Elde edilen sodyum tuzu % 96'lık akriloil klorür (0,220 mL; 2,62 mmol) ile etkileştirildi. Bir gün oda sıcaklığında N₂ ortamında karıştırıldıktan sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı ve çözücünün uçurulması ile akriloil türevli madde elde edildi (Şekil 4.4). Elde edilen ürün etanol ile çözülüp, NaCl ve safsızlıklar süzüldü. Süzüntü su ile çöktürülerek saf ürün elde edildi. Verim: % 72 EN: 113-115 °C



Şekil 4.4. 3-hidroksi-4-[(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi

4.1.5. 4-[(E)-(5-kloro-2hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol (V) sentezi

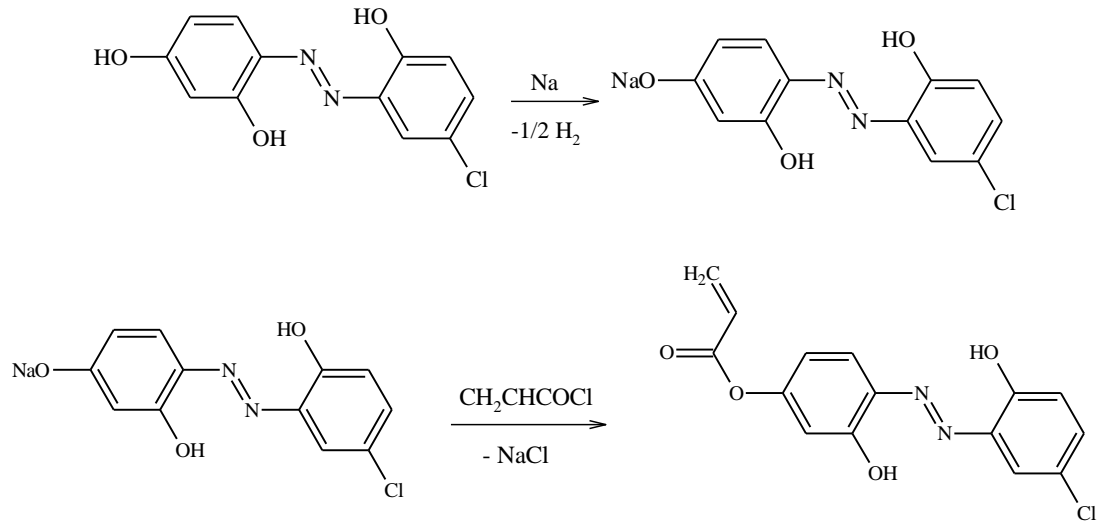
2-Amino-4-klor fenol (1,43 g; 0,01 mol) 20 mL saf su ve 3 mL derişik hidroklorik asit çözeltilisinde çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutuldu. NaNO₂ (0,69 g; 0,01 mol) 5 mL saf suda çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutulduktan sonra klorür çözeltilisine karıştırılarak, damla damla soğuk ortamda ilave edildi. Diazolendirme işlemi 30 dk daha karıştırılarak tamamlandı. Rezorsinol (1,09 g; 0,01 mol) 20 mL DMF' de çözümlenerek 0-5 °C' a soğutuldu. 7,5 g sodyum asetat ilave edilerek 3 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile çöktürülen ürün (Şekil 4.5) saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen ürün etanol ile çözümlenip, safsızlıklar süzöldü ve süzöntü su ile çöktürölerek saf ürün elde edildi. Verim: %78 EN: 190–192 °C



Şekil 4.5. 3-hidroksi-4-[(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi

4.1.6. 4-[(E)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]-3-hidroksifenil prop-2-enoat (VI) sentezi

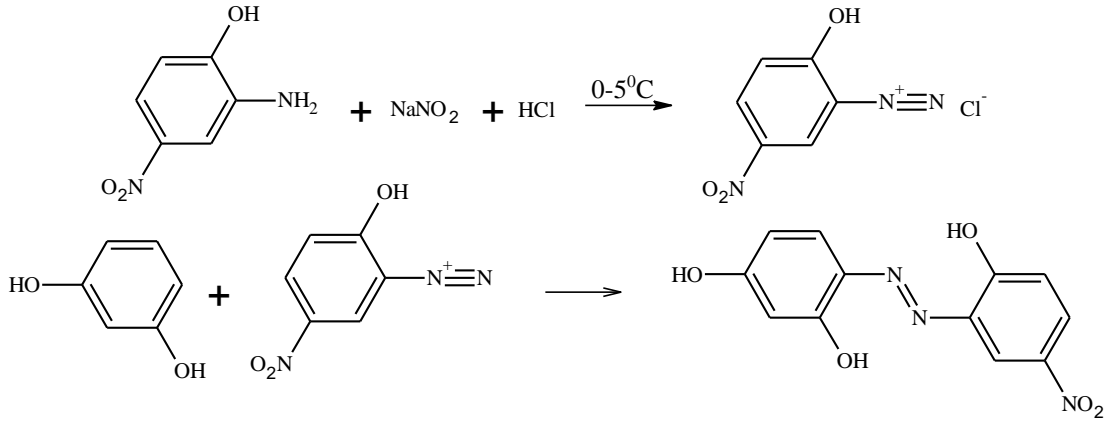
4-[(E)-(5-kloro-2hidroksifenil)diazenil]benzen-1,3-diol (0,5650 g; 2,14 mmol) elde edilen boyarmadde 20 mL susuz THF içerisinde çözümlenerek, metalik sodyum (49,22 mg; 2,14 mmol) ile N₂ ortamında bir gece karıştırıldı. Elde edilen sodyum tuzu % 96'lık akriloil klorür (0,180 mL; 2,14 mmol) ile etkileştirildi. Bir gün oda sıcaklığında N₂ ortamında karıştırıldıktan sonra çöken tuz süzölerek ayrıldı ve çözücünün uçurulması ile akriloil türevli madde elde edildi (Şekil 4.6). Elde edilen ürün etanol ile çözümlenip, NaCl ve safsızlıklar süzöldü. Süzöntü su ile çöktürölerek saf ürün elde edildi. Verim: % 54 EN: 180-182 °C



Şekil 4.6. 4-[(*E*)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]-3-hidroksifenil prop-2-enoat sentezi

4.1.7. 4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol (VII) sentezi

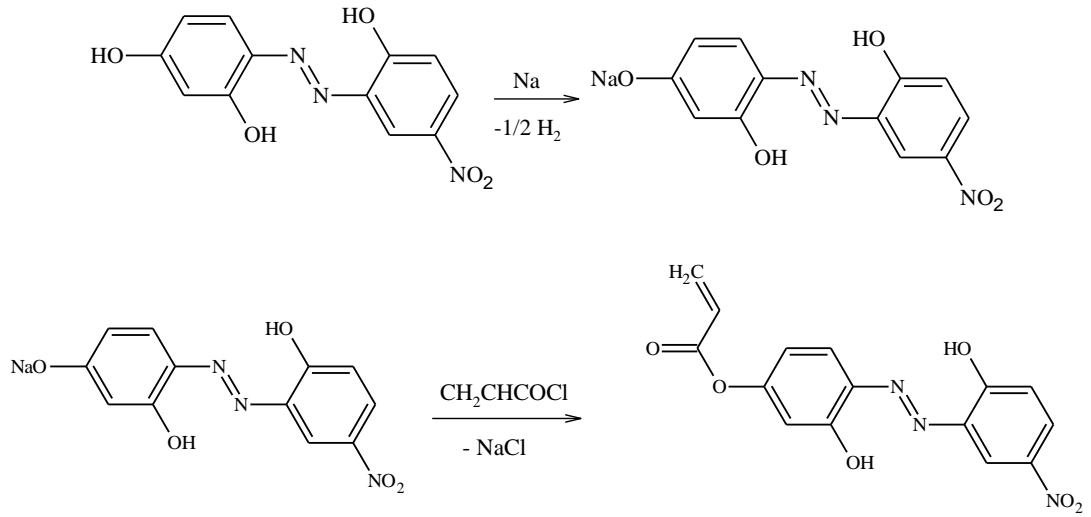
2-Amino-4-nitro fenol (1,54 g; 0,01 mol) 20 mL saf su ve 3 mL derişik hidroklorik asit çözültisinde çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutuldu. NaNO₂ (0,69 g; 0,01 mol) 5 mL saf suda çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutulduktan sonra klorür çözültisine karıştırılarak, damla damla soğuk ortamda ilave edildi. Diazolandırma işlemi 30 dk daha karıştırılarak tamamlandı. Rezorsinol (1,09 g; 0,01 mol) 20 mL DMF' de çözümlenerek 0-5 °C' a soğutuldu. 7,5 g sodyum asetat ilave edilerek 3 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile çöktürülen ürün (Şekil 4.7) saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen boyarmadde etanol/su karışımında saflaştırıldı. Verim: %72
EN: 152–156 °C



Şekil 4.7. 4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi

4.1.8. 3-hidroksi-4-[(*E*)-(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]fenil prop-2-enoat (VIII) sentezi

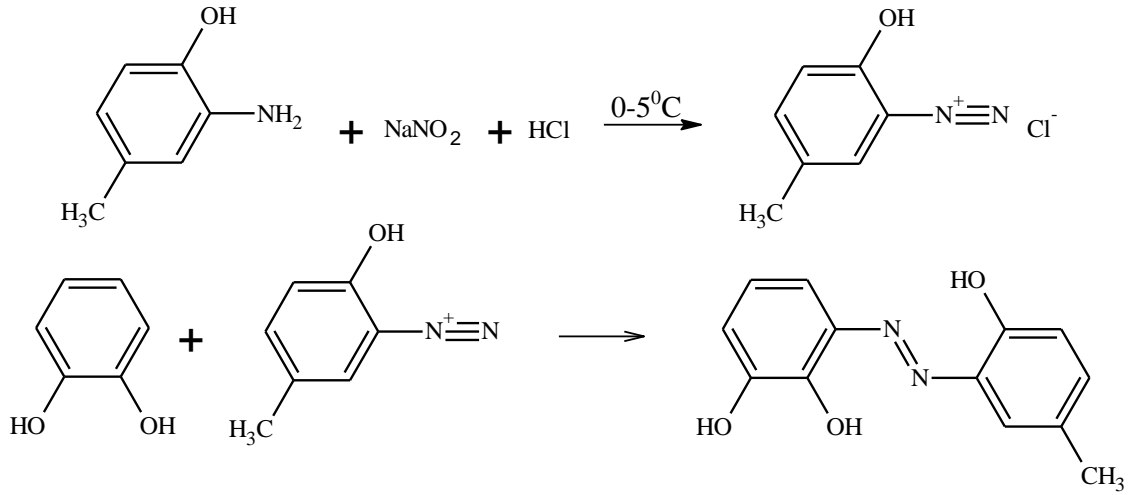
4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol (0,5362 g; 1,95 mmol) elde edilen boyarmadde 20 mL susuz THF içerisinde çözülerek, metalik sodyum (44,85 mg; 2,62 mmol) ile N₂ ortamında bir gece karıştırıldı. Elde edilen sodyum tuzu % 96'lık akriloil klorür (0,164 mL; 1,95 mmol) ile etkileştirildi. Bir gün oda sıcaklığında N₂ ortamında karıştırıldıktan sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı ve çözücünün uçurulması ile akriloil türevli madde elde edildi (Şekil 4.8). Elde edilen ürün etanol ile çözülüp, NaCl ve safsızlıklar süzüldü. Süzüntü su ile çöktürülerek saf ürün elde edildi. Verim: % 54 EN: 116-118 °C



Şekil 4.8. 3-hidroksi-4-[(*E*)-(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi

4.1.9. 3-[(*E*)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,2-diol (IX) sentezi

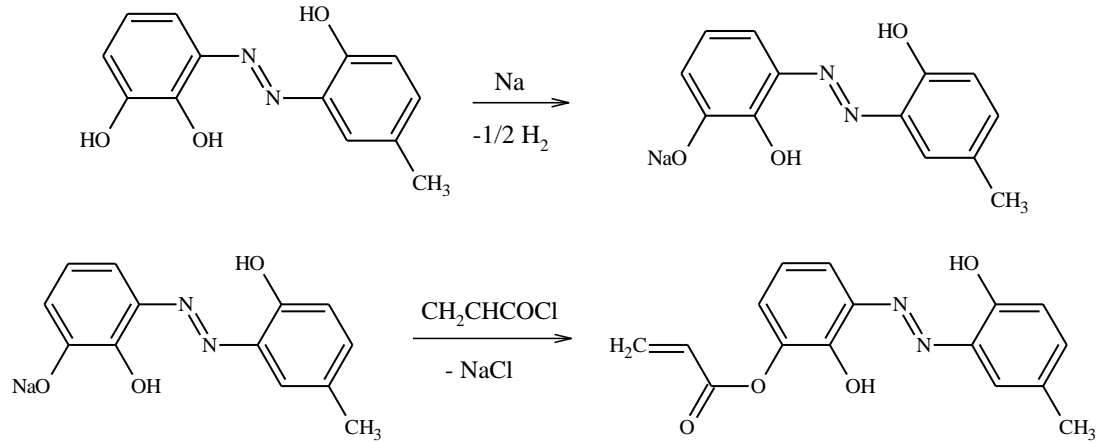
2-Amino-4-metil fenol(1,23 g; 0,01 mol) 20 mL saf su ve 3 mL derişik hidroklorik asit çözeltilinde çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutuldu. NaNO₂ (0,69 g; 0,01 mol) 5 mL saf suda çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutulduktan sonra klorür çözeltilisine karıştırılarak, damla damla soğuk ortamda ilave edildi. Diazolandırma işlemi 30 dk daha karıştırılarak tamamlandı. Katekol (1,10 g; 0,01 mol) 20 mL DMF' de çözümlenerek 0-5 °C' a soğutuldu. 7,5 g sodyum asetat ilave edilerek 3 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile çöktürülen ürün (Şekil 4.9) saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen boyarmadde etanol/su karışımında saflaştırıldı. Verim: %54
EN: 102–104 °C



Şekil 4.9. 3-[(E)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,2-diol sentezi

4.1.10. 2-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]fenil prop-2-enoat (X) sentezi

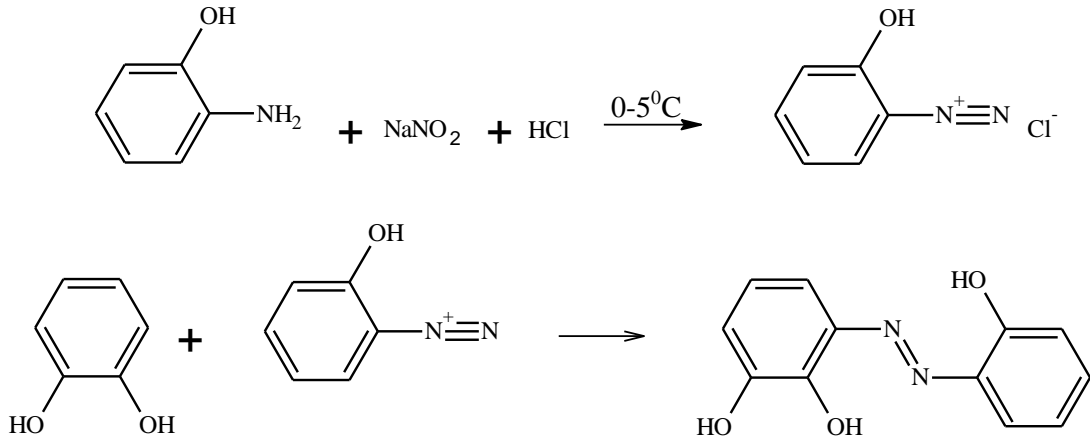
3-[(E)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]benzen-1,2-diol (0,5660 g; 2,32 mmol) elde edilen boyarmadde 20 mL susuz THF içerisinde çözülerek, metalik sodyum (53,36 mg; 2,32 mmol) ile N₂ ortamında bir gece karıştırıldı. Elde edilen sodyum tuzu % 96'lık akriloil klorür (0,195 mL; 2,32 mmol) ile etkileştirildi. Bir gün oda sıcaklığında N₂ ortamında karıştırıldıktan sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı ve çözücünün uçurulması ile akriloil türevli madde elde edildi (Şekil 4.10). Elde edilen ürün etanol ile çözülüp, NaCl ve safsızlıklar süzüldü. Süzüntü su ile çöktürülerek saf ürün elde edildi. Verim: % 45 EN: 94-96 °C



Şekil 4.10. 2-hidroksi-3-[(*E*)-(2-hidroksi-5-metilfenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi

4.1.11. 3-[(*E*)-(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol (XI) sentezi

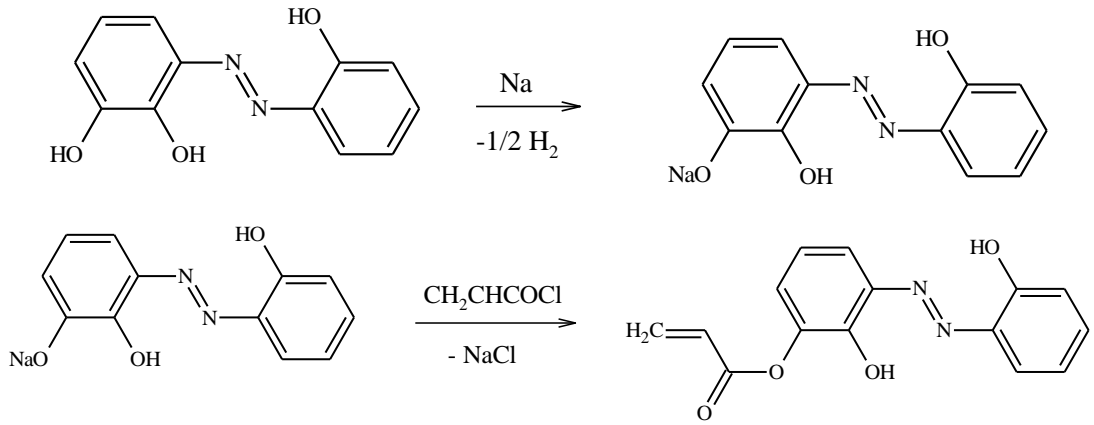
2-Amino fenol (1,09 g; 0,01 mol) 20 mL saf su ve 3 mL derişik hidroklorik asit çözeltilisinde çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutuldu. NaNO_2 (0,69 g; 0,01 mol) 5 mL saf suda çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutulduktan sonra klorür çözeltilisine karıştırılarak, damla damla soğuk ortamda ilave edildi. Diazolandırma işlemi 30 dk daha karıştırılarak tamamlandı. Katekol (1,09 g; 0,01 mol) 20 mL DMF' de çözümlenerek 0-5 °C' a soğutuldu. 7,5 g sodyum asetat ilave edilerek 3 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile çöktürülen ürün (Şekil 4.11) saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen boyarmadde etanol/su karışımında saflaştırıldı. Verim: %65 EN: 138–140 °C



Şekil 4.11. 3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol sentezi

4.1.12. 2-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat (XII) sentezi

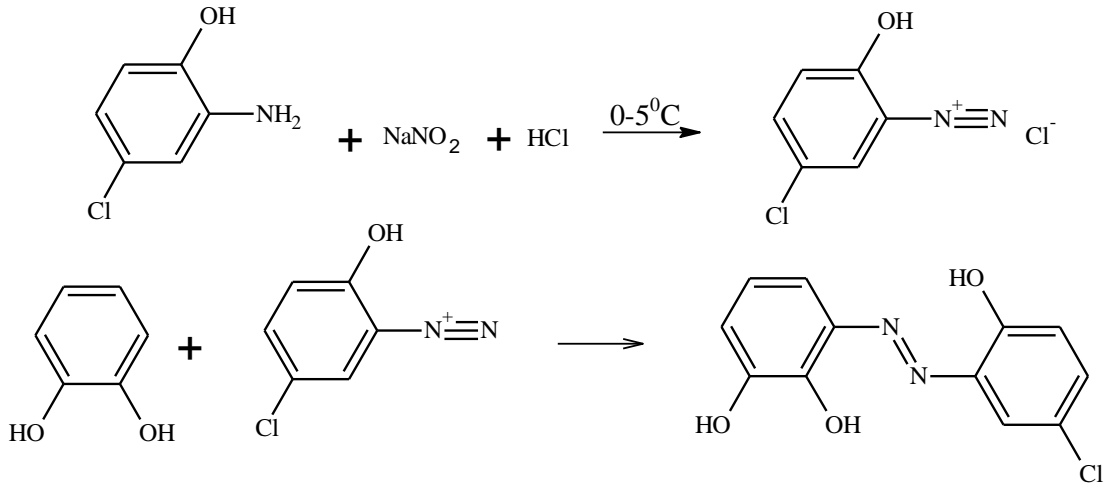
3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol (0,6670 g; 2,90 mmol) elde edilen boyarmadde 20 mL susuz THF içerisinde çözülerek, metalik sodyum (66,70 mg; 2,90 mmol) ile N₂ ortamında bir gece karıştırıldı. Elde edilen sodyum tuzu % 96'lık akriloil klorür (0,244 mL; 2,90 mmol) ile etkileştirildi. Bir gün oda sıcaklığında N₂ ortamında karıştırıldıktan sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı ve çözücünün uçurulması ile akriloil türevli madde elde edildi (Şekil 4.12). Elde edilen ürün etanol ile çözülüp, NaCl ve safsızlıklar süzüldü. Süzüntü su ile çöktürülerek saf ürün elde edildi. Verim: % 54 EN: 113-115 °C



Şekil 4.12. 2-hidroksi-3-[(*E*)-(2-hidroksifenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi

4.1.13. 3-[(*E*)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol (XIII) sentezi

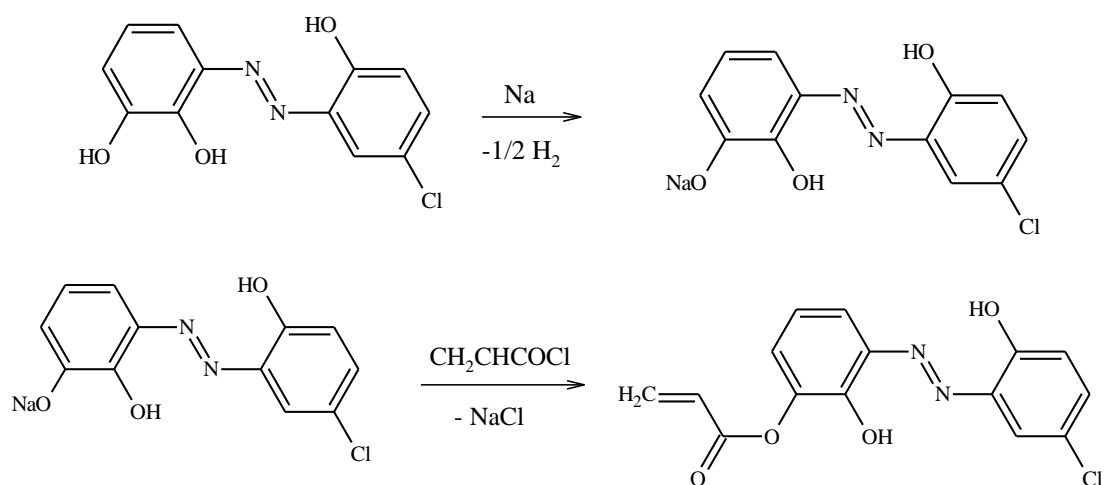
2-Amino-4-klor fenol (1,43 g; 0,01 mol) 20 mL saf su ve 3 mL derişik hidroklorik asit çözeltilisinde çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutuldu. $NaNO_2$ (0,69 g; 0,01 mol) 5 mL saf suda çözümlenerek 0-5 °C' a kadar soğutulduktan sonra klorür çözeltilisine karıştırılarak, damla damla soğuk ortamda ilave edildi. Diazolandırma işlemi 30 dk daha karıştırılarak tamamlandı. Katekol (1,09 g; 0,01 mol) 20 mL DMF' de çözümlenerek 0-5 °C' a soğutuldu. 7,5 g sodyum asetat ilave edilerek 3 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile çöktürülen ürün (Şekil 4.13) saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen boyarmadde etanol/su karışımında saflaştırıldı. Verim:%64 EN: 122–124 °C



Şekil 4.13. 3-[(*E*)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol sentezi

4.1.14. 3-[(*E*)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]-2-hidroksifenil prop-2-enoat (XIV) sentezi

3-[(*E*)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]benzen-1,2-diol (0,5676 g; 2,15 mmol) elde edilen boyarmadde 20 mL susuz THF içerisinde çözülerek, metalik sodyum (49,45 mg; 2,15 mmol) ile N₂ ortamında bir gece karıştırıldı. Elde edilen sodyum tuzu % 96'lık akriloyl klorür (0,181 mL; 2,14 mmol) ile etkileştirildi. Bir gün oda sıcaklığında N₂ ortamında karıştırıldıktan sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı ve çözücünün uçurulması ile akriloyl türevli madde elde edildi (Şekil 4.14). Elde edilen ürün etanol ile çözülüp, NaCl ve safsızlıklar süzüldü. Süzüntü su ile çöktürülerek saf ürün elde edildi. Verim: % 54 EN: 118-120 °C



Şekil 4.14. 3-[(*E*)-(5-kloro-2-hidroksifenil)diazenil]-2-hidroksifenil prop-2-enoat sentezi

4.2. Spektroskopik Çalışmalar

4.2.1. Kızılötesi (IR) spektroskopisi

Dakiky ve ark tarafından yapılan çalışmada elde edilen azo boyarmaddelerinin infrared spektrumunda $-C=O$ ve $-C=N$ grupları 1655 ve 1500 cm^{-1} görülmüştür. 1420 cm^{-1} boyunca $-N=N-$ bağlarına karşılık gelen titreşim bandları tespit edilmiştir.

Başlangıç maddesi rezorsinol'ün IR spektrumu incelendiğinde (Şekil E1.5) 3180 cm^{-1} 'de yayvan bir pik olarak OH grubuna ait gerilme piki görülmektedir. 1605 cm^{-1} 'de ise iskelet yapısına ait $-C=C-$ gerilme piki, 1487 cm^{-1} 'de ve 1374 cm^{-1} 'de ise aromatik C-H eğilme pikleri tespit edilmiştir. Ek 1'de verilen başlangıç bileşikleri olan *o*-hidroksi anilin türevlerinin N-H gerilmesi çift dişli band olarak $3380-3266\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmiştir. Bu pikler anilin türevlerinin diazolandırılarak rezorsinol'e kenetlendirilmesinden beklenildiği üzere ortadan kalkmıştır.

Elde edilen boyarmaddelerin IR spektrumu (Şekil 4.15, Şekil 4.17, Şekil 4.19, Şekil 4.21) incelendiğinde orto konumunda bulunan hidroksil gruplarının azo grubu ile hidrojen bağı yaparak yayvan bir pik şeklinde $3404-3184\text{ cm}^{-1}$ 'de geldiği tespit edilmiştir. *p*- konumunda bulunan serbest OH grubu ise daha keskin bir pik şeklinde $3277-3492\text{ cm}^{-1}$ 'de kaynaklara uygun olarak tespit edilmiştir. Boyarmaddelerin akriloillenmesi işleminden sonra serbest haldeki OH grubuna ait pikin ortadan kaybolduğu görülmektedir.

Boyarmaddelerin akriloillenmesi sonucu elde edilen II, IV, VI ve VIII numaralı bileşiklerde $1740-1749\text{ cm}^{-1}$ 'de akriloil grubundan kaynaklanan $-C=O$ gerilmesine ait keskin pikler görülmektedir (Şekil 4.16, Şekil 4.18, Şekil 4.20, Şekil 4.22).

$1279-1112\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen Ar-O gerilmesine ait piklerin akriloil grubu bağlanması ile genişlediği ve kuvvetlendiği tespit edilmiştir.

Boyarmaddelerin IR spektrumunda $-N=N-$ grubunun ve absorpsiyonunun değişken olması ve bazen aromatik grup titreşimleri çakışması, bu teknikle azo grubunun belirlenmesini güçleştirmektedir (Özkınalı, 2004). $1570-1630\text{ cm}^{-1}$ ve $1370-1440\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde görülebilen $-N=N-$ grubunun ve 1150 cm^{-1} 'deki $Ar-N=$ grubuna ait gerilme titreşimleri yoğun pik bölgesinde olması sebebiyle belirlenemedi.

III ve IV numaralı nonsüstitüe bileşikler sırasıyla V ve VI numaralı bileşikler karşılaştırıldığında $Ar-Cl$ bağına ait gerilme titreşimi orta şiddette keskin pik olarak 980 cm^{-1} 'de; kaynaklara uygun olarak tespit edilmiştir.

VII ve VII numaralı bileşiklerde ise $-NO_2$ grubuna ait gerilme titreşimi orta şiddette pikler olarak 1516 cm^{-1} , 1338 cm^{-1} ve 1527 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} 'de kaynaklara uygun olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Elde edilen bileşiklerin IR titreşim değerleri

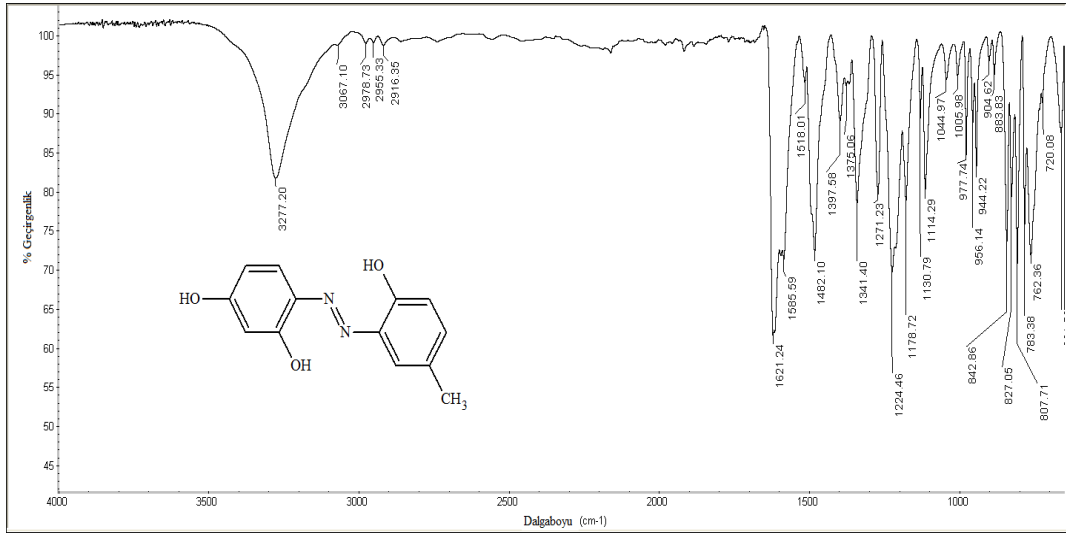
Bileşik	O-H ₍₁₎	O-H ₍₂₎	Ali. C-H	Aro. C-H	C=O	-C=C ₍₁₎	>C=C ₍₂₎ <	-C(O)-O	Ar-O	NO ₂	Ar-Cl
I	3277	3277	2976,2916	3067	-	1621	1585	1224	1178	-	-
II	-	3198	2922	3072	1742	1624	1601	1240	1160	-	-
III	3488	3199	-	3095	-	1623	1581	1236	1167	-	-
IV	-	3202	2922,2853	3064	1740	1615	1581	1241	1125	-	-
V	3447	3184	-	3080	-	1627	1574	1262	1169	-	980
VI	-	3082	2970,2852	3082	1746	1622	1595	1256	1158		
VII	3492	3404	-	3093	-	1621	1577	1279	1182	1516,1338	
VIII	-	3178	2918,2853	3100	1749	1623	1578	1211	1112	1527,1343	-

O-H₍₁₎ : Serbest halde bulunan hidroksil grubuna ait pikler

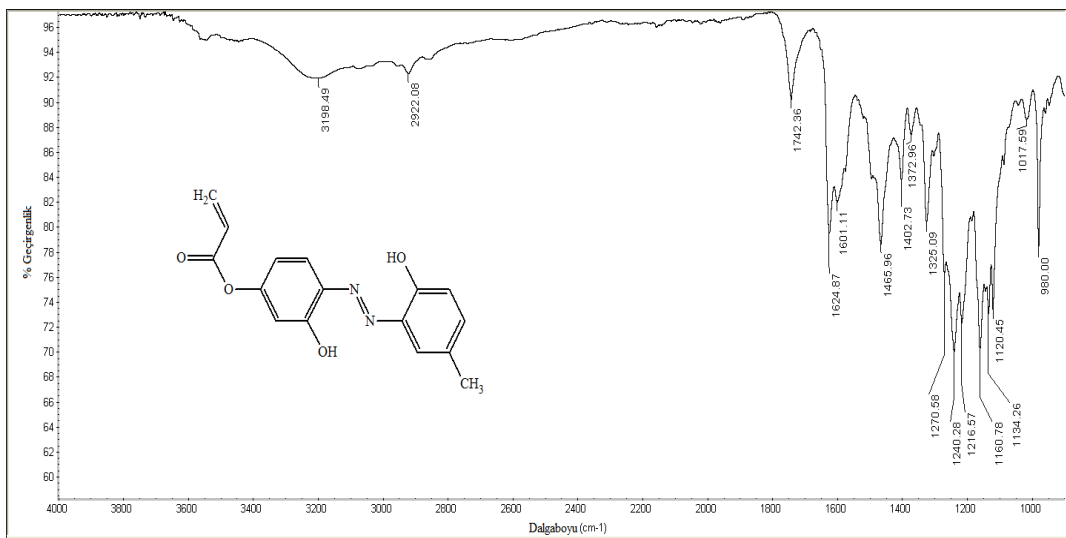
O-H₍₂₎ : Molekül içi hidrojen bağı yapmış hidroksil grupları

-C=C₍₁₎ : Aromatik halkaya ait iskelet titreşimleri

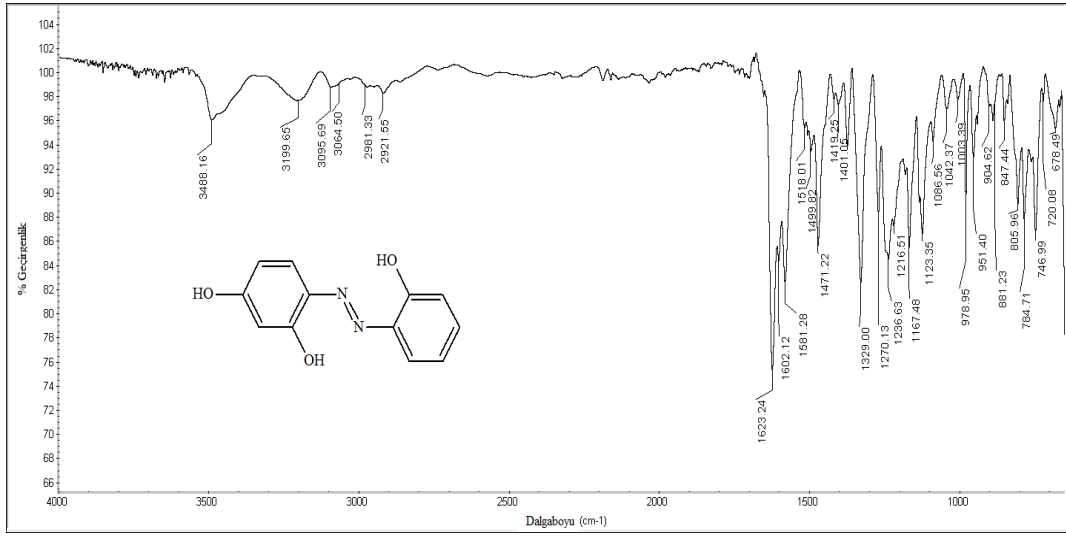
>C=C₍₂₎< : Akrioloil grubuna ait alkenik yapı pikleri



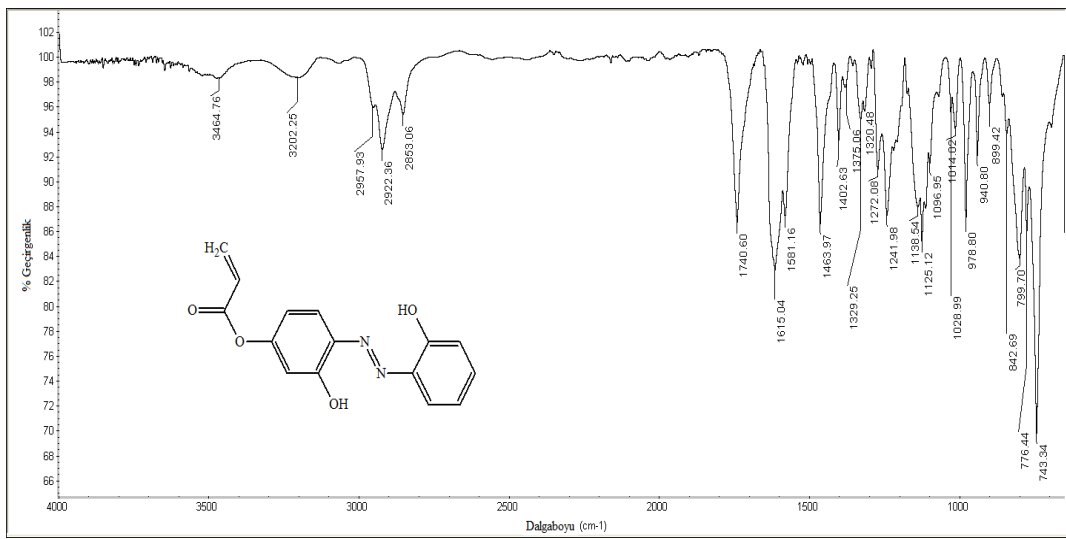
Şekil 4.15. I numaralı bileşiğin IR spektrumu



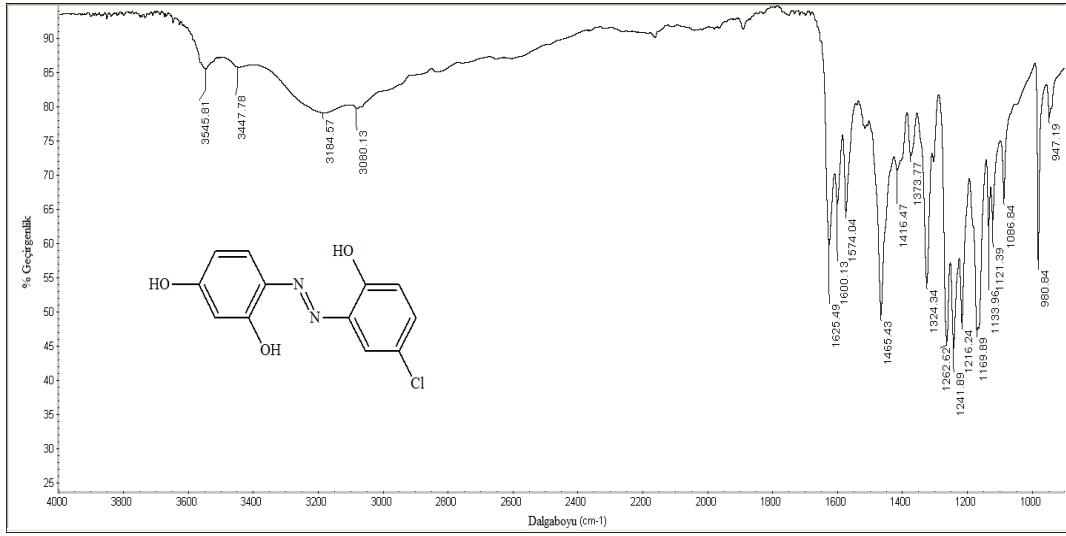
Şekil 4.16. II numaralı bileşiğin IR spektrumu



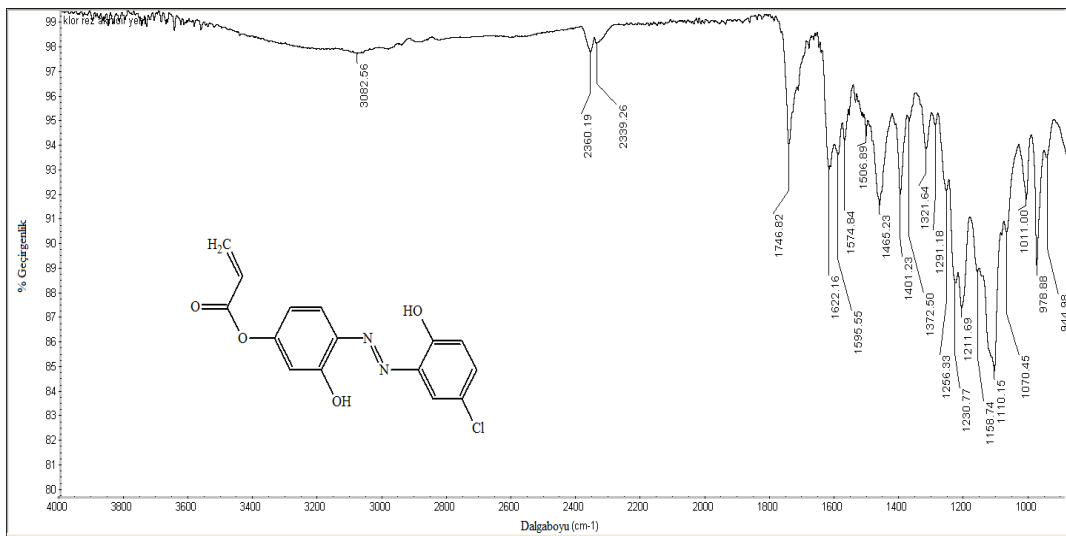
Şekil 4.17. III numaralı bileşiğin IR spektrumu



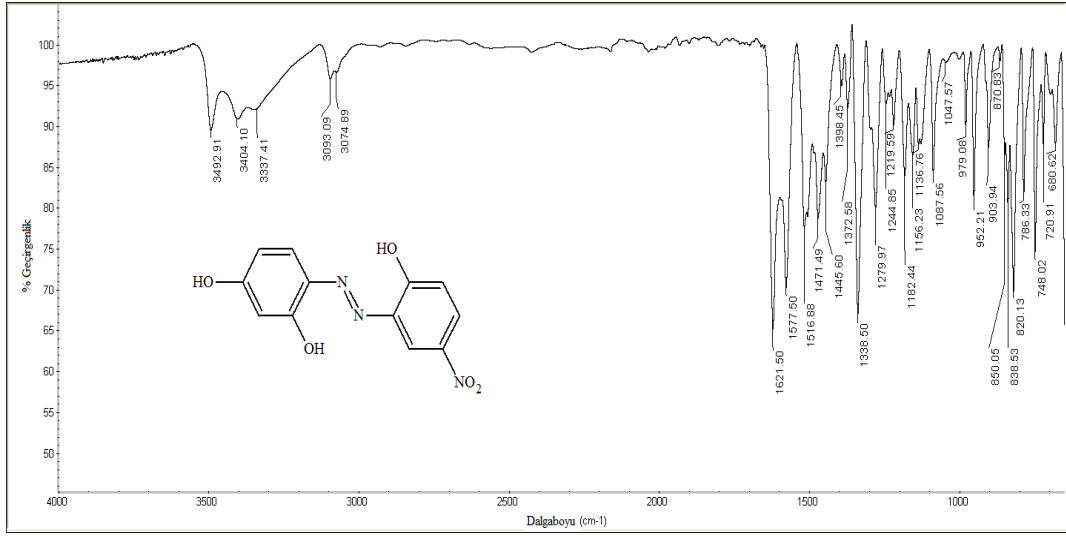
Şekil 4.18. IV numaralı bileşiğin IR spektrumu



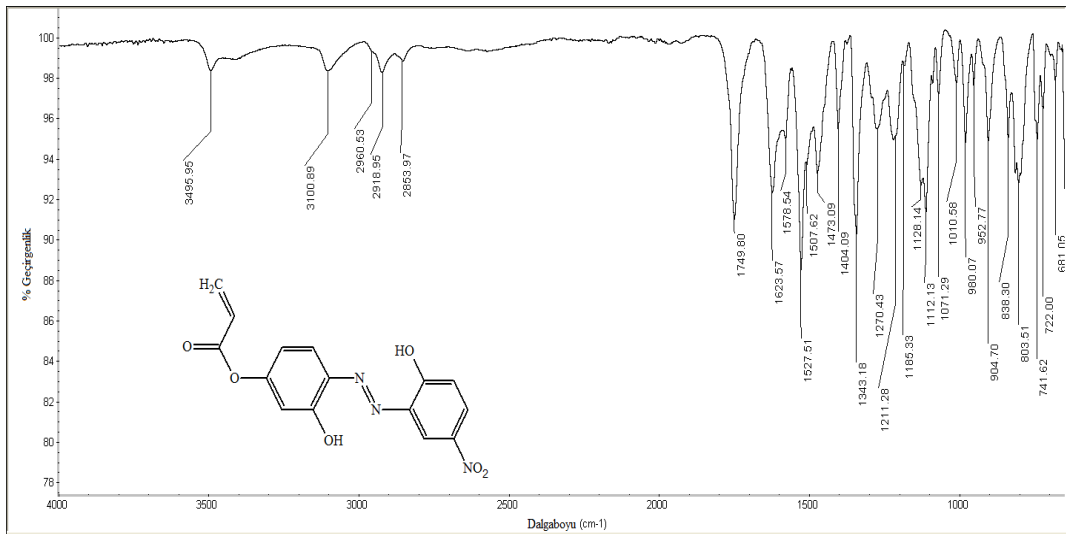
Şekil 4.19. V numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.20. VI numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.21. VII numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.22. VIII numaralı bileşiğin IR spektrumu

4.2.2. Morötesi-görünür bölge (UV-VIS) çalışmaları

Elde edilen bileşiklerin UV-VIS spektrumları bileşiklerin çözünürlüklerine bağlı olarak kloroform (—), etil alkol (—), DMF (—) içerisinde, ayrıca pH 2 (—) ve pH 12' de (—) DMF çözeltisinde, kaydedilerek soğurma dalga boyları ve molar soğurma katsayıları belirlendi (Çizelge 4.2). *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddeleri ve akriloil türevleri 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 5×10^{-5} ve $2,5 \times 10^{-5}$ M derişimlerinde kaydedilmiştir (Şekil 4.23-Şekil 4.36).

Literatürde (Hsieh ve Desilets, 1990; Griffiths, 1976) orto ve para hidroksil grubu bulunduran bazı azo bileşiklerinde azo-hidrazon tautomerleri bulundurmaktadır. Bu tip bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında 500-700 nm gibi uzun dalga boylarında hidrazon tautomerlerinin, 400-500 nm gibi kısa dalgaboylarında ise azo şeklinin absorpsiyon yaptığı bilinmektedir (Lycka ve Machacek, 1986; Jirman, 1998). Sentezlenen boyarmaddelerin molar absorbans değerleri **Çizelge 4.2**'de görüldüğü üzere azo-hidrazon tautomerlerine uygun absorbans değerleri verildiği belirlendi. Boyarmaddelerin akriloil türevlerinde absorpsiyon dalga boylarında genel olarak hipsokromik kaymaların olduğu gözlenmiştir.

Tüm boyarmadde ve akriloil türevlerinin (**XI** ve **XII** numaralı bileşikler hariç) kloroformda çekilen UV-Vis spektrumlarında 335-420 nm arasındaki bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin, 423-436 nm arasında ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olmak üzere iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. 335-436 nm aralığında görülen bu piklerden boyarmadde ve akriloil türevlerinin azo tautomer yapısında bulunduğu tahmin edilmektedir. **XI** ve **XII** numaralı bileşiklerde 396-400 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ ve 507 nm'de $n \rightarrow \pi^*$ geçişi tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan **XI** ve **XII** numaralı bileşiklerin 396-400 nm dalgaboyunda azo tautomer yapısında 507 nm dalgaboyunda ise hidrazon yapısında olduğu düşünülmektedir.

Etanol içerisinde boyarmadde ve akriloil türevlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 395-414 nm'de kuvvetli soğurma göstermesi yapılarının büyük oranda azo tautomer yapısında olduğunu göstermektedir. Aynı bileşiklerin 413-496 nm'de ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait pikler gözlenmiştir. Bu piklerin molar soğurma katsayıları $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine benzer

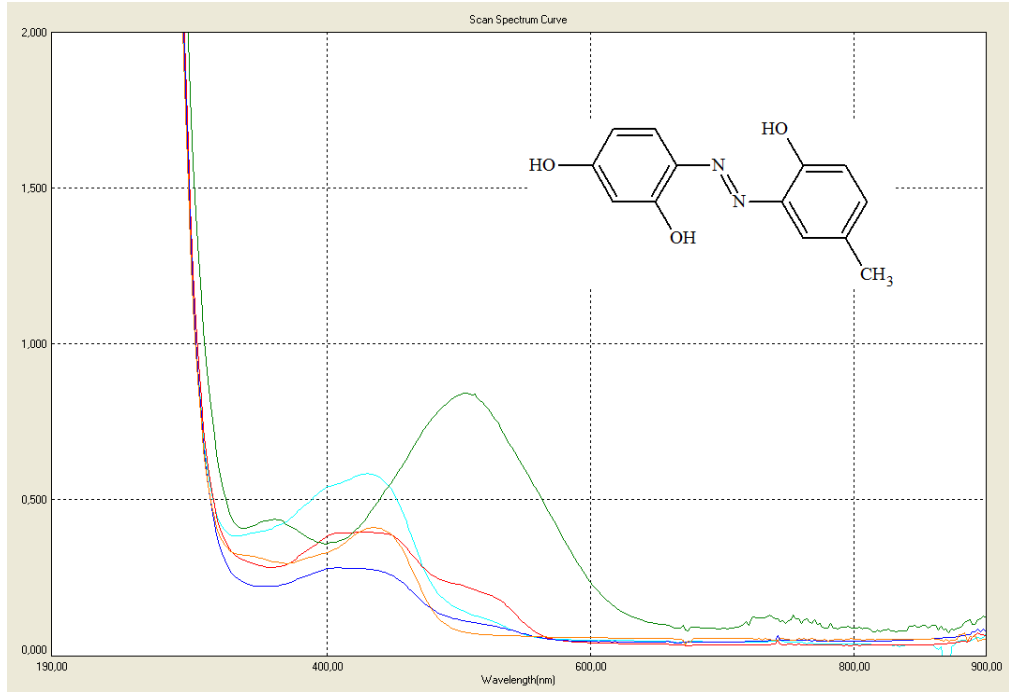
şekilde kuvvetli olarak tespit edilmiştir. Etanol içerisinde boyarmaddeler ile karşılık gelen akriloil türevleri karşılaştırıldığında (**I-II**, **III-IV**, **XI-XII**, **XIII-XIV** numaralı bileşikler) akriloil grubunun elektron çekici etkisi olmasından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 1-5 nm'lik, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde ise 2-14 nm'lik hipsokromik kayma gözlenmiştir. En çok kayma 14 nm ile $-\text{CH}_3$ taşıyan bileşikte gözlenmiştir. **X** numaralı bileşik kloroform ve etanolde çözünmediği için bantlar tespit edilememiştir. Etanolde **VII** ve **VIII** numaralı boyarmadde ve akriloil türevlerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde bir değişiklik gözlenmezken $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde 7-54 nm kadar batokromik kayma tespit edilmiştir.

Kloroform ve etanole göre DMF içerisinde boyarmadde ve akriloil türevlerinin (**I-XIV**) $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin daha uzun dalgaboyunda soğurma yaptığı görülmüştür. DMF gibi polar çözücü ortamında **I**, **III**, **V**, **VII**, **IX**, **XI** ve **XIII** numaralı bileşiklere ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 400-435 nm arasında $n \rightarrow \pi^*$ geçişini ise 491- 516 nm arasında tespit edilmiştir.

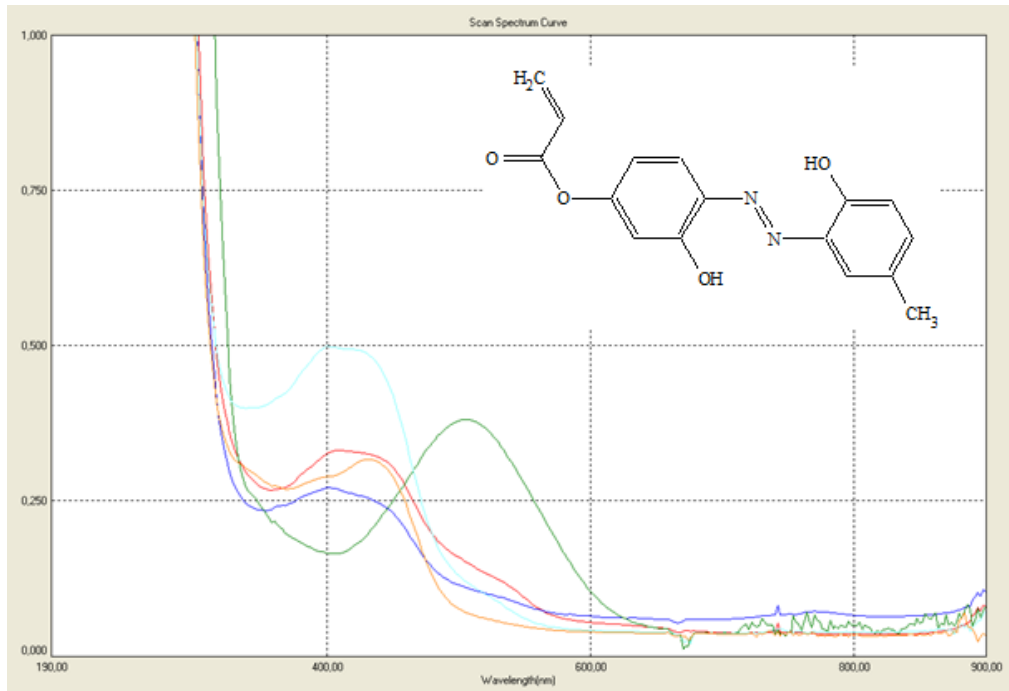
II, **IV**, **VI**, **VIII**, **X**, **XII** ve **XIV** numaralı bileşiklerin akriloil türevlerinde ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 392-428 nm'de ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise 428-529 nm arasında tespit edilmiştir.

DMF içerisinde boyarmadde ve akriloil türevlerinin sırasıyla 491-516 nm ve 428-529 nm arasındaki uzun dalgaboylarında hidrazon tautomer yapısında 400-435 nm, 392-435 nm ve 392-428 nm'de azo tautomer yapılarının varlığı düşünülmektedir.

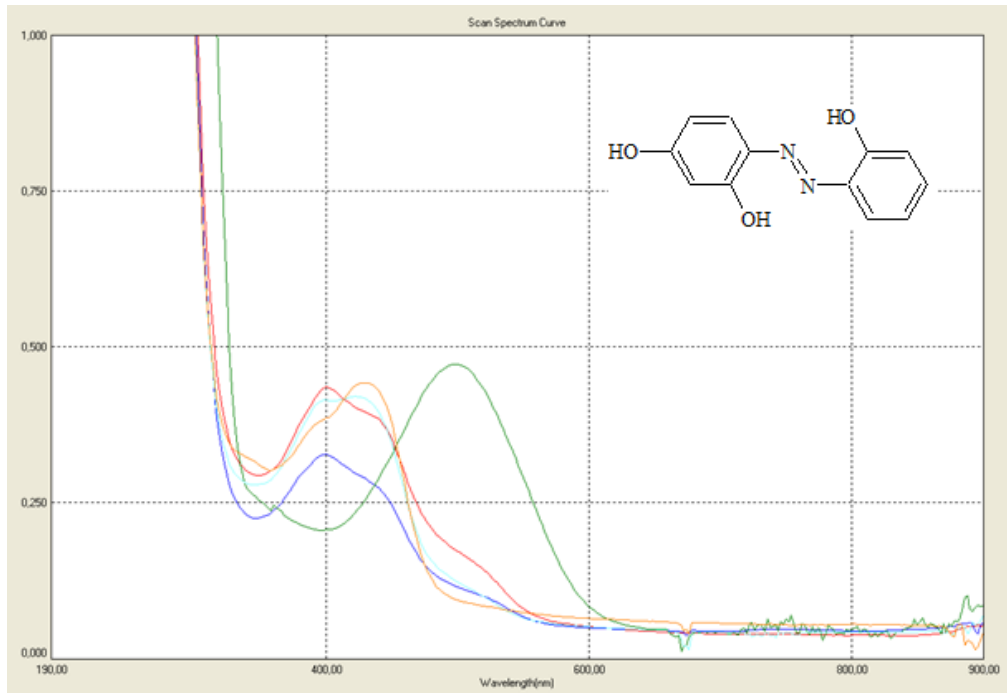
o,o'-dihidroksiazo boyarmaddelerinin ve akriloil türevlerinin DMF pH=2 içerisinde elde edilen UV-Vis spektrumlarının dalgaboyları **Çizelge 4.2**'de görüleceği üzere azalma gösterirken DMF pH=12'de bütün bileşiklerin özellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde belirgin bir batokromik kayma gözlenmiştir.



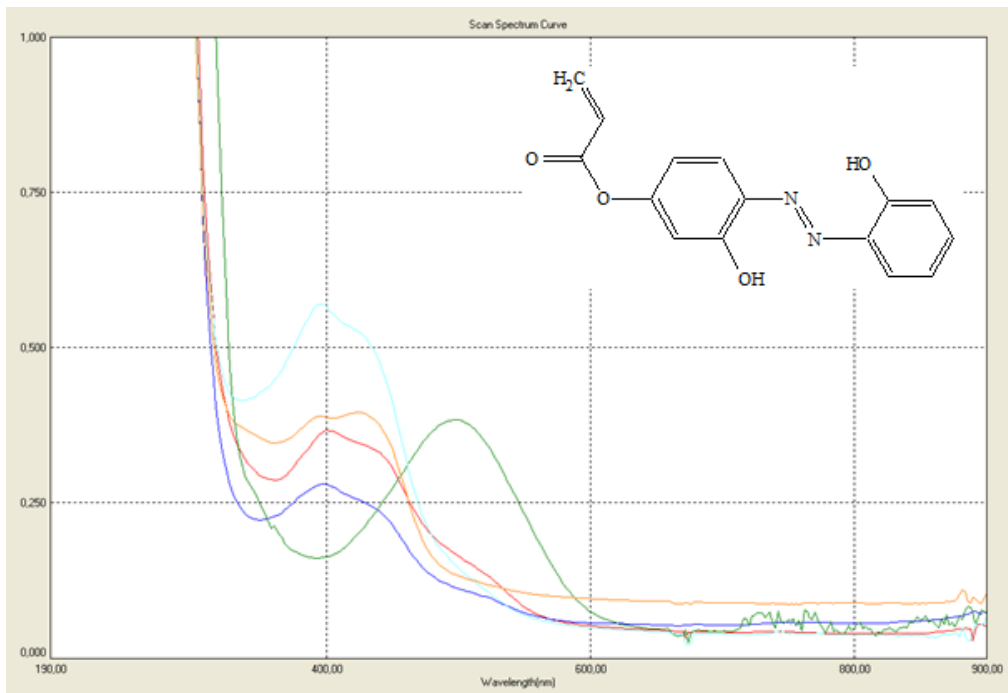
Şekil 4.23. I numaralı bileşimin UV-VIS spektrumu



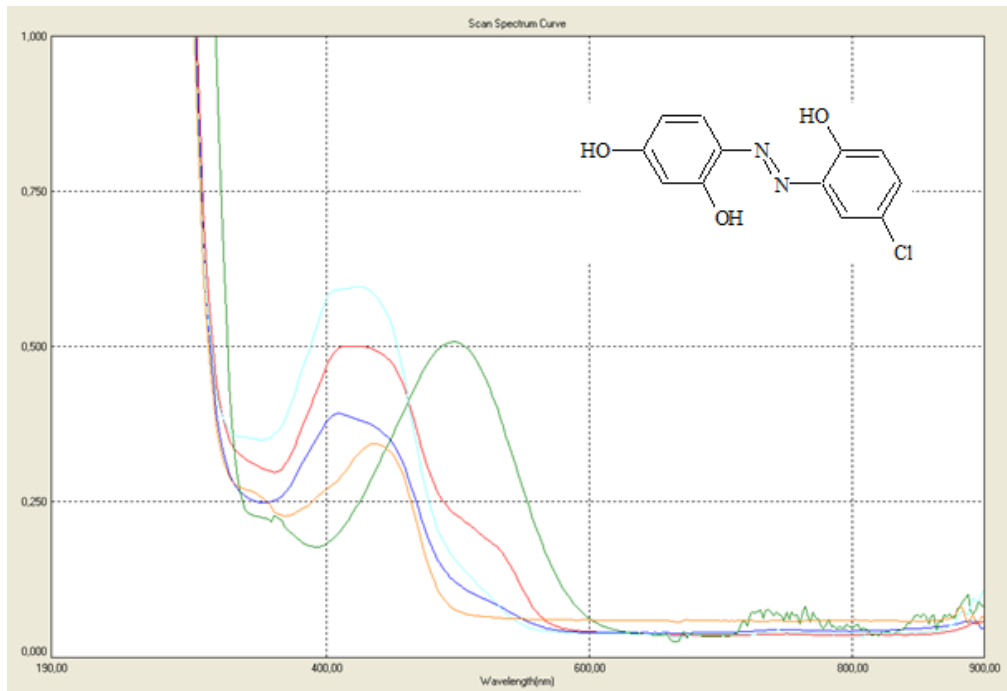
Şekil 4.24. II numaralı bileşimin UV-VIS spektrumu



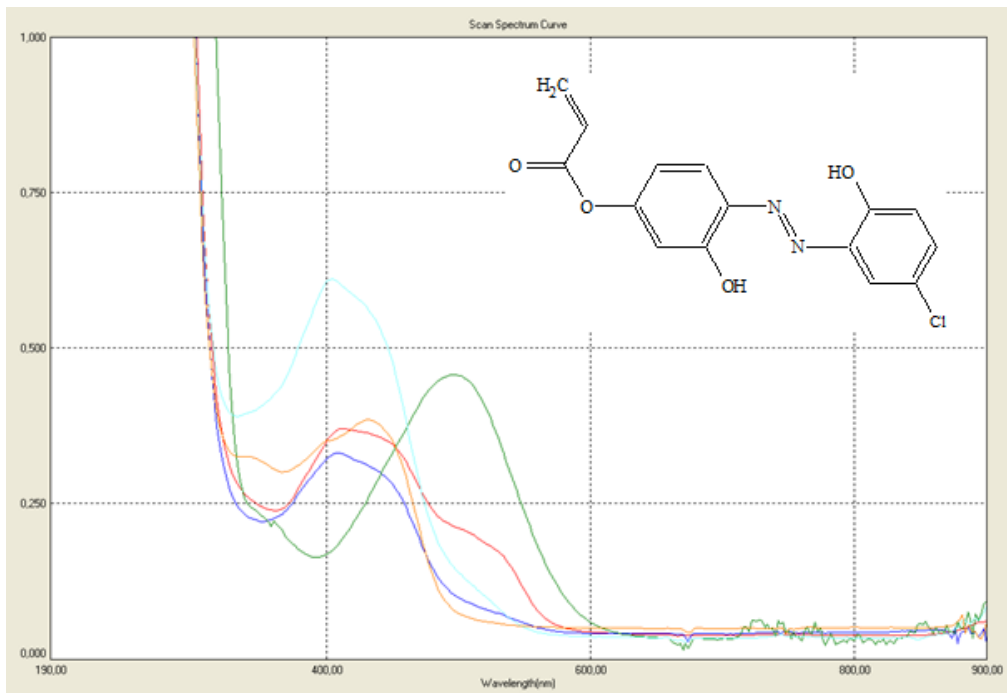
Şekil 4.25. III numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



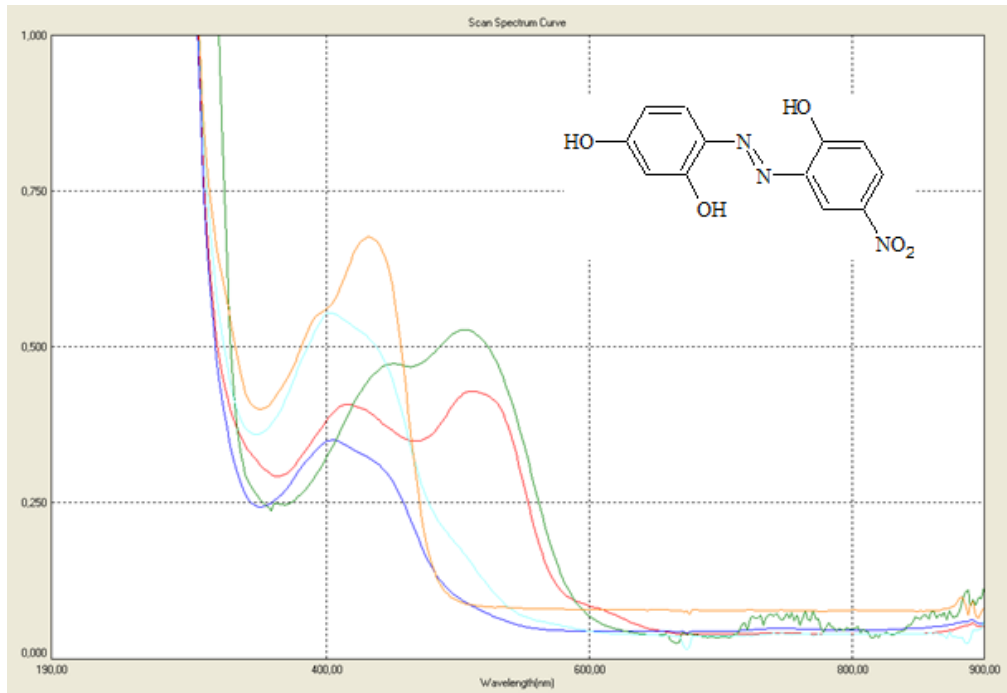
Şekil 4.26. IV numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



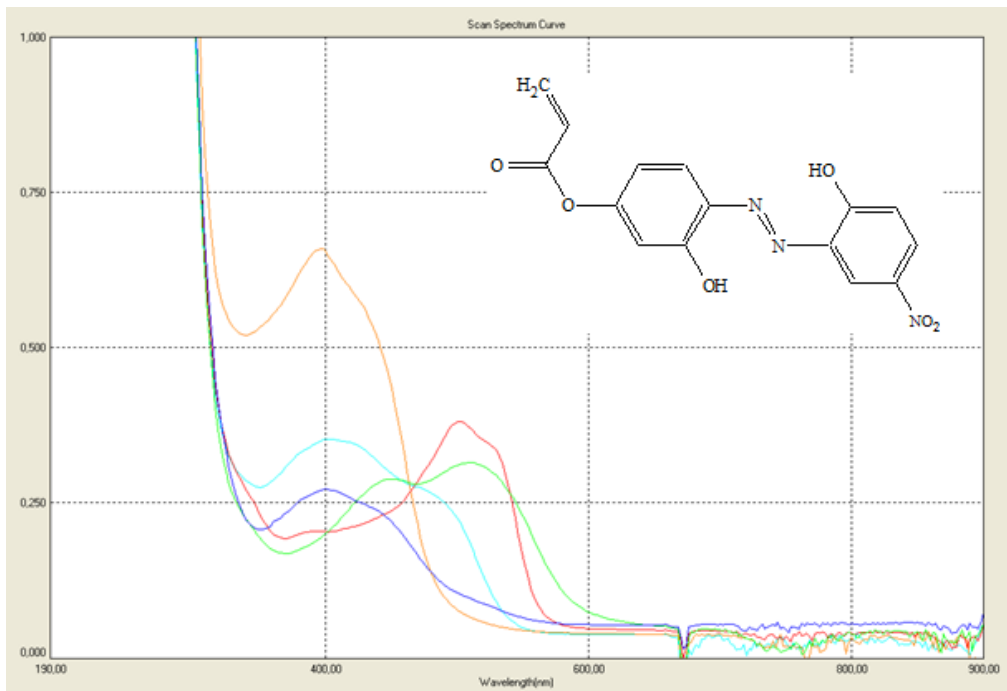
Şekil 4.27. V numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



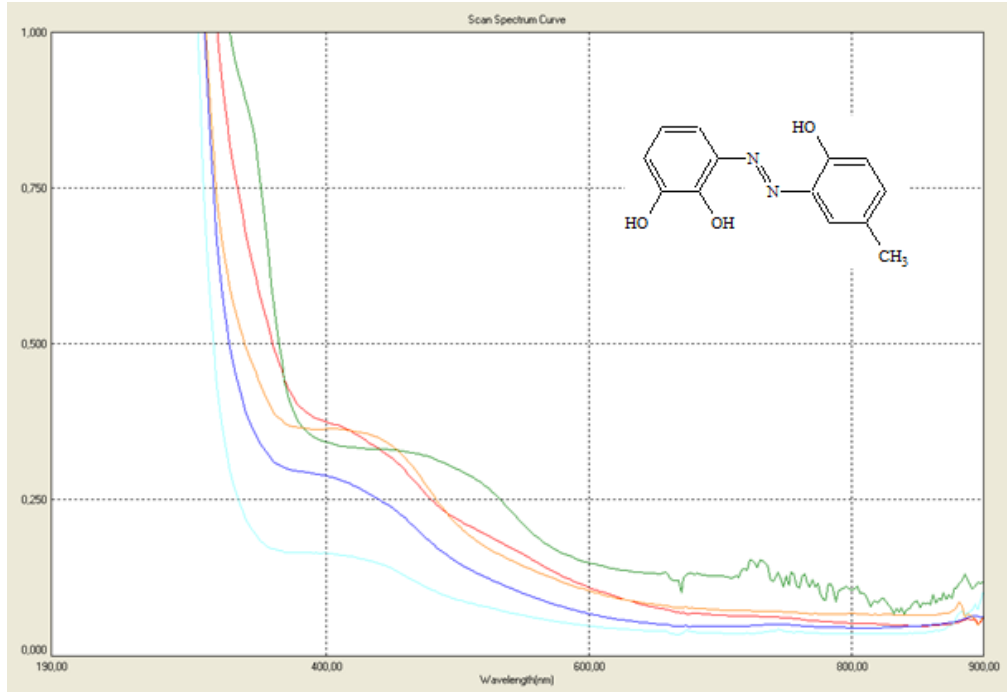
Şekil 4.28. VI numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



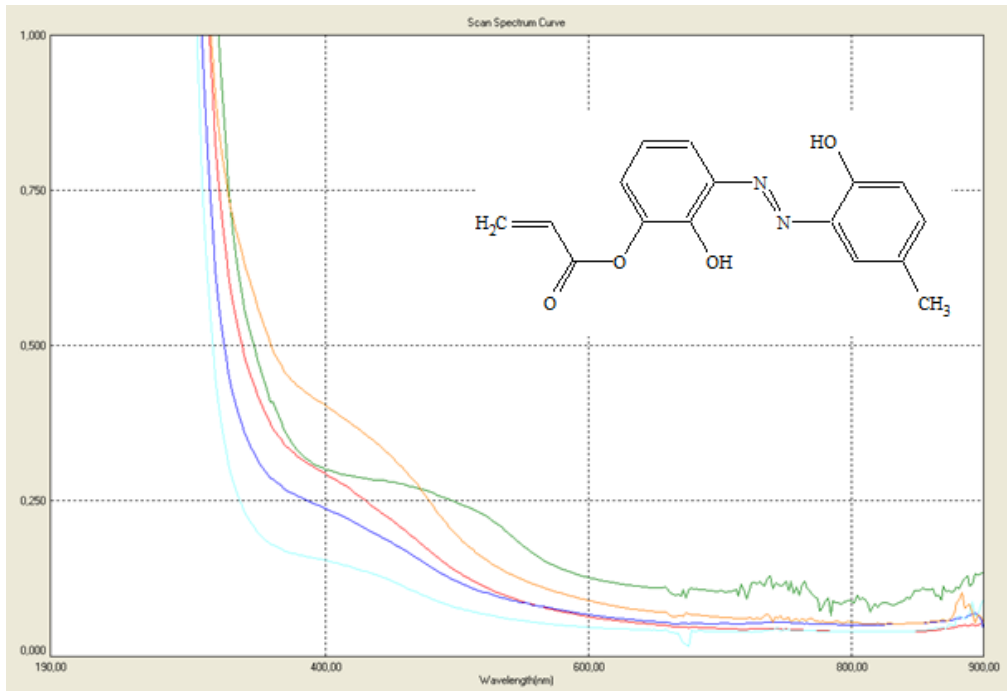
Şekil 4.29. VII numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



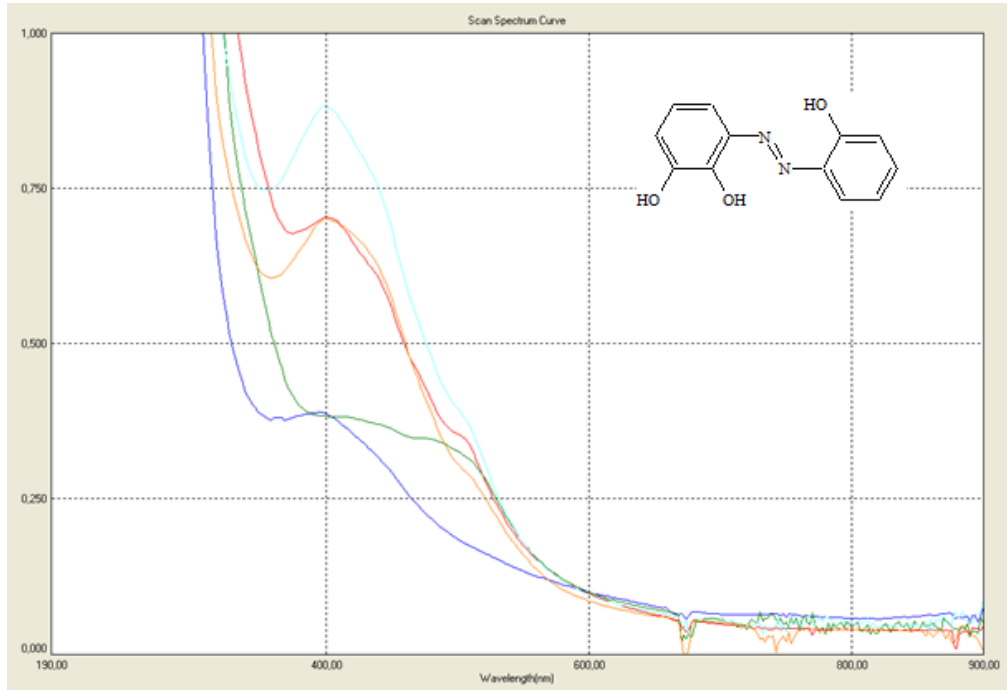
Şekil 4.30. VIII numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



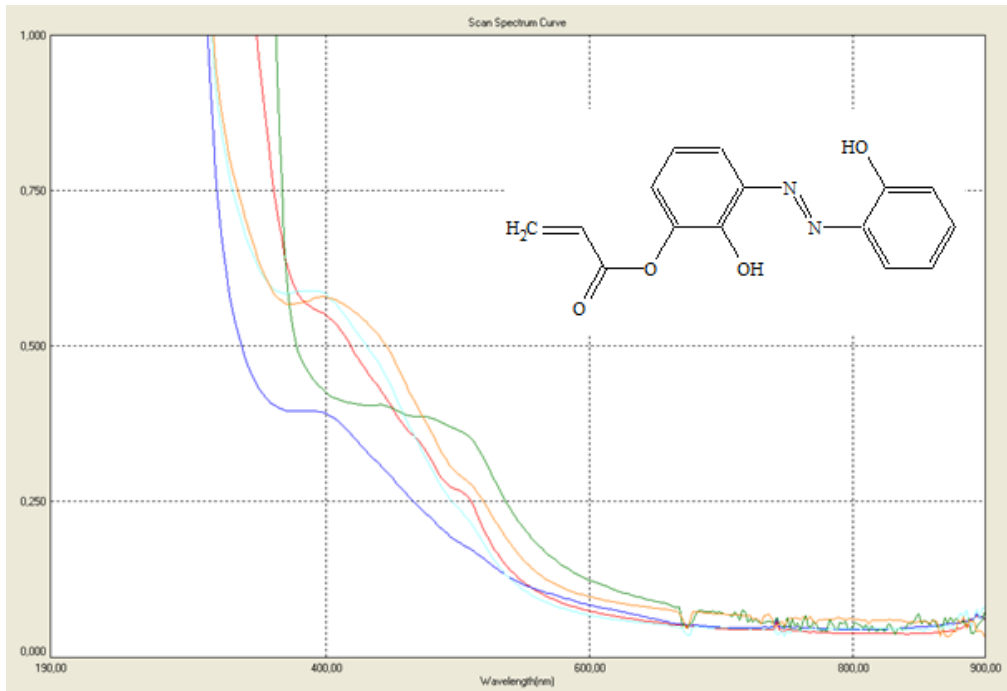
Şekil 4.31. IX numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



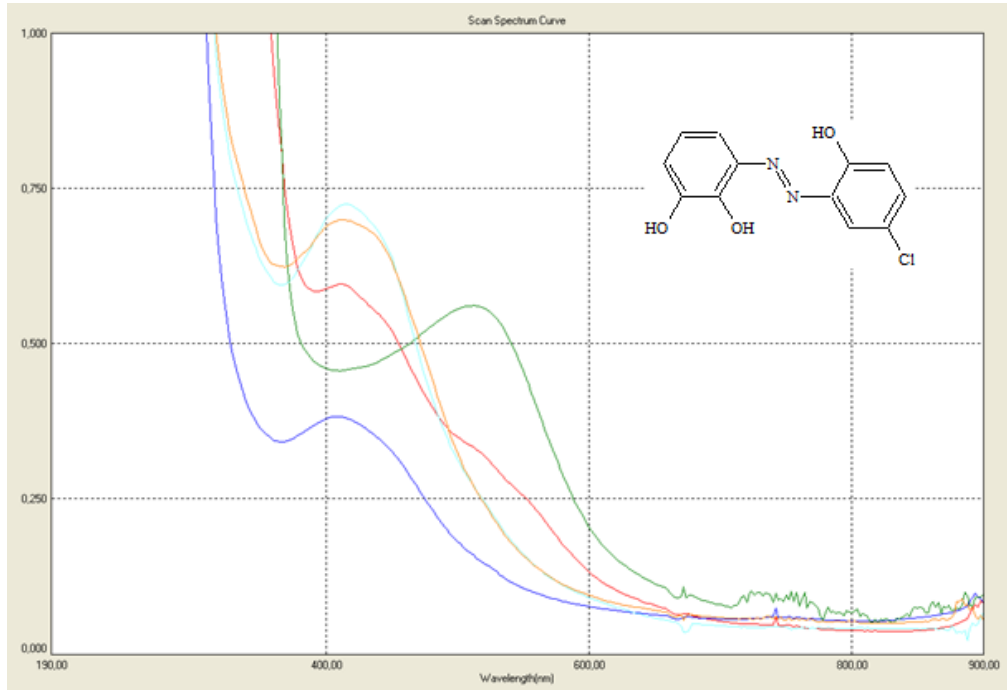
Şekil 4.32. X numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



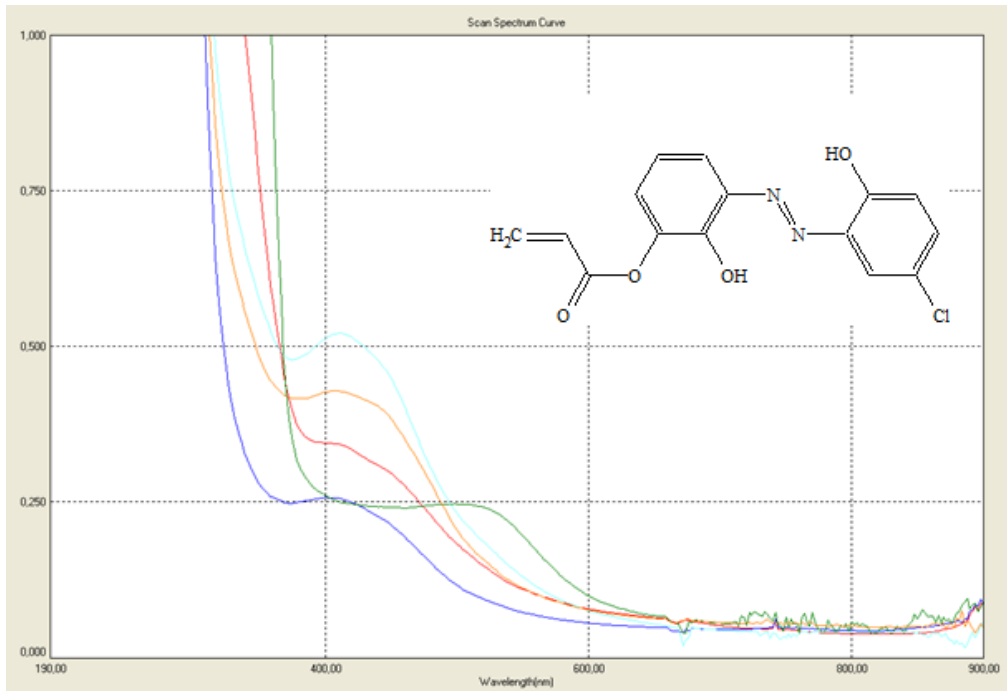
Şekil 4.33. XI numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



Şekil 4.34. XII numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



Şekil 4.35. XIII numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu



Şekil 4.36. XIV numaralı bileşiğin UV-VIS spektrumu

Bileşik	Dalga Boyu CHCl ₃	Logε (I/mol.cm)	Dalga Boyu EtOH	Logε (I/mol.cm)	Dalga Boyu DMF	Logε (I/mol.cm)	Dalga Boyu DMF (pH=1-2)	Logε (I/mol.cm)	Dalga Boyu DMF (pH= 12)	Logε (I/mol.cm)
VII	401	4,75	402	4,74	415	4,61	404	4,54	450	4,68
	431	4,83	413	4,73	510	4,63			504	4,72
VIII	396	4,82	402	4,55	392	4,31	399	4,43	449	4,46
			420	4,54	502	4,58	441	4,37	510	4,50
			469	4,44	529	4,53				
IX	403	4,56	401	4,21	407	3,87	397	3,76	438	3,82
					491	3,66				
X	-----	-----	-----	-----	417	3,73	407	3,66	440	3,75
XI	400	4,15	400	4,25	400	4,15	394	3,89	407	3,88
	507	3,77	496	3,90	507	3,83	488	3,61	471	3,84
XII	396	4,06	395	4,07	399	4,04	391	3,90	441	3,91
	507	3,75	494	3,70	468	3,84	509	3,54	471	3,89
					500	3,73				
XIII	411	4,15	414	4,16	410	4,08	407	3,88	511	4,05
					515	3,82				
XIV	406	3,93	410	4,02	401	3,84	406	3,71	497	3,69
					428	3,81				

4.2.3. NMR çalışmaları

4.2.3.1. ¹H-NMR çalışmaları

Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde çekilmiştir. Elde edilen spektrumların boyarmaddelerinde bulunan farklı kimyasal çevreye sahip protonların türleri, kimyasal kayma değerleri ve azo-hidrazon tautomer yapılarının varlığı belirlenmeye çalışılmıştır. Çözücü olarak kullanılan DMSO-d₆'ya ait metil pikleri 2,49 ppm ve çözücüde bulunan su pikleri ise 3,3 ppm değerindedir (Gündüz, 2002).

Elde edilen boyarmaddelerin ve akriloil türevlerinin ¹H-NMR spektrumlarında aromatik =C-H grubuna karşılık gelen kimyasal kayma değerleri 6,13-8,80 ppm aralığında gözlenmiştir. Akriloil türevlerinde bu bölgedeki piklerin boyarmaddelere göre aşağı ve yukarı doğru kaymaların genişlediği ve pik yarılmalarının arttığı gözlemlendi. Bunun sebebi ise akriloil türevlerinde yer alan etenil grubundaki –CH ve –CH₂ gruplarının etkisinden kaynaklanır.

Literatürde R ile konjuge durumda olan CH₂=CHCOOR yapısındaki bileşiğin ¹H-NMR değerleri cis durumundaki proton için 6,29 ppm trans durumundaki proton için 6,06 ppm olarak hesaplanır (Balcı, 2000).

Literatürde azo boyarmaddelerin azo-hidrazon tautomer yapılarında bulunduğu bilinmektedir (Dakiky, 1999). Elde edilen verilerden 10-12 ppm bölgesinde hidroksil gruplarıyla birlikte –NH gruplarına ait pikler de tespit edilmiştir. Bu pikler özellikle boyarmaddeler akriloillendikten sonra gözlenmiştir.

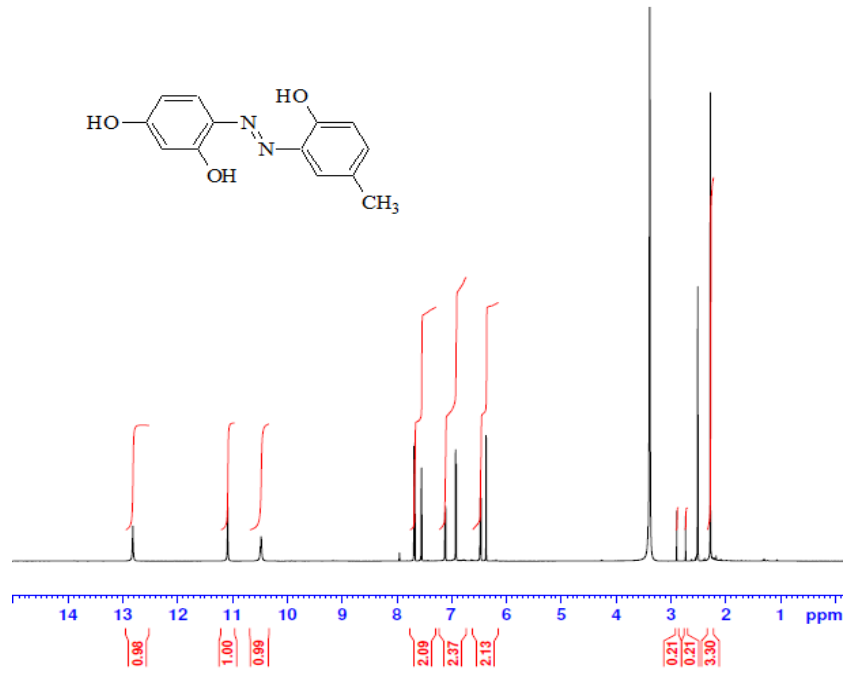
Şekil 4.37 - Şekil 4.44 incelendiğinde sentezlenen boyarmadde ve akriloil türevlerinin ¹H-NMR spektrumlarında 10-12 ppm bölgesinde 3 adet temel pik gözlenmektedir. Özellikle 12,80-12,65 ppm bölgesinde tespit edilen hidroksil grubuna ait pik yapıya akriloil bağlandıktan sonra ortadan kalktığı ya da zayıfladığı görülmektedir. **I** ve **III** numaralı hidroksil grupları ise 10,47-12,36 ppm'de singlet pikler olarak tespit edilmiştir. Bu piklerin, bileşikleri akriloilledikten sonra zayıfladığı ancak akriloil grubunun bağlanması ile birlikte –NH grubuna ait piklerinde bu bölgede

gözlemlendiği tespit edilmiştir. Buradan da bileşiklerin akriloil türevlerinin de azo-hidrazon tautomer yapılarının her ikisinin de birlikte bulunduğu anlaşılmaktadır. Özellikle nitro grubunun bulunduğu **VII** ve **VIII** numaralı bileşiklerde aromatik bölgede pik yarılmalarındaki artış azo-hidrazon tautomer yapılarının varlığını destekler.

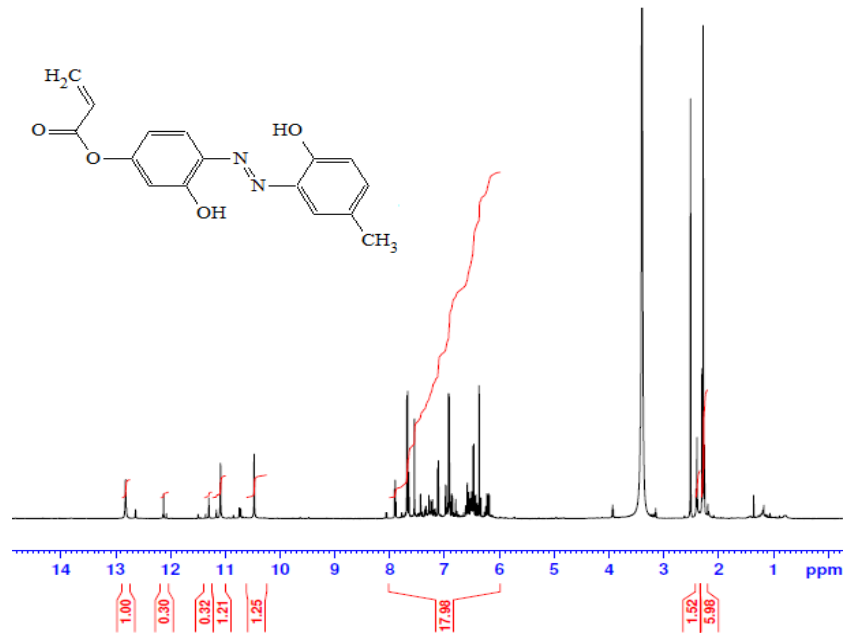
I ve **II** numaralı bileşiklerde bulunan $-CH_3$ grubundan kaynaklanan pikler 2,27'de tespit edilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin 1H -NMR Spektrumu Kimyasal Kayma Değerleri

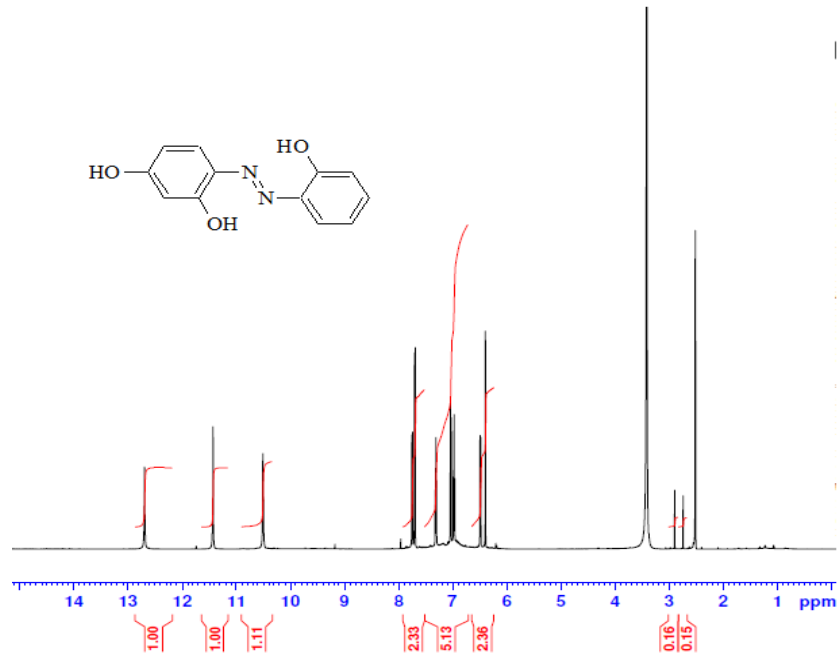
Bileşikler	Aromatik ($CH_2=CH$)	OH (1,3)	OH (8)	CH_3
I	7,68-6,36 (m)	11,08 (s) 10,47 (s)	12,81 (s)	2,27
II	7,91-6,36 (m)	11,08 (s) 10,47 (s)		2,27
III	7,74-6,38 (m)	11,42 (s) 10,49 (s)	12,68 (s)	
IV	7,89-6,21 (m)	11,46 (s) 10,61 (s)		
V	7,75-6,37 (m)	11,17 (s) 10,61 (s)	12,65 (s)	
VI	8,15-6,13 (m)	11,20 (s) 10,65 (s)		
VII	8,49-6,38 (m)	12,36 (s) 10,77 (s)	12,79 (s)	
VIII	8,80-6,20 (m)	11,95 (s) 10,90 (s)		



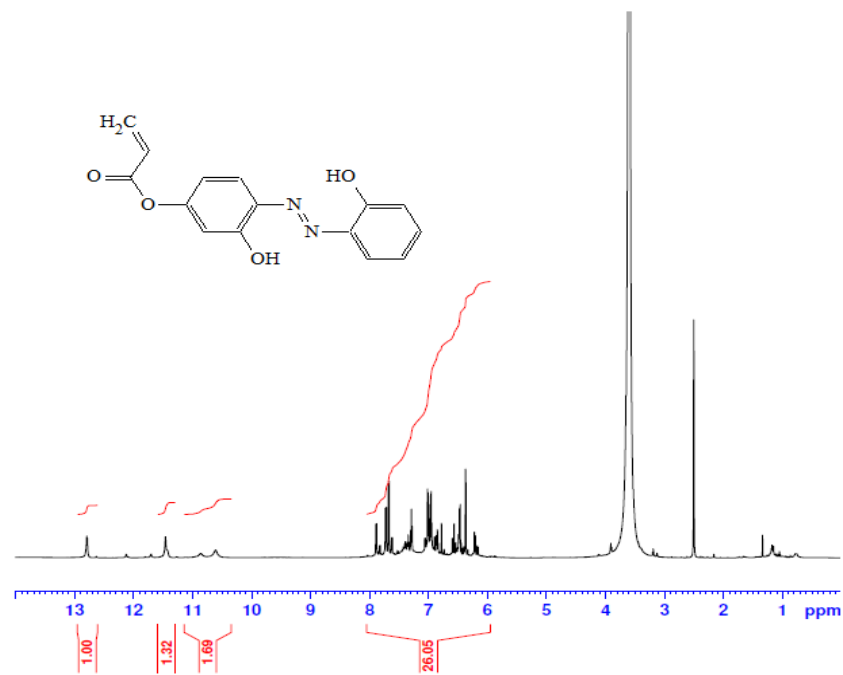
Şekil 4.37. I numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



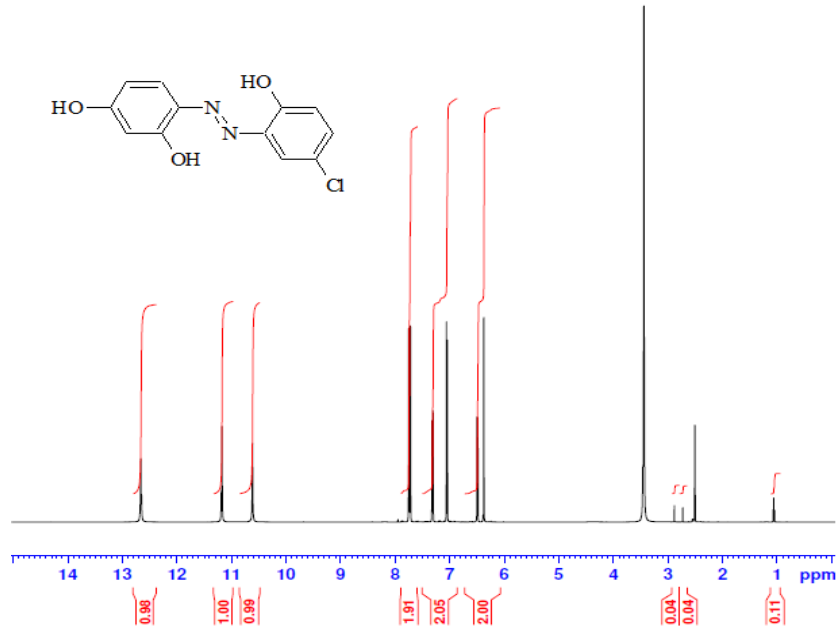
Şekil 4.38. II numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



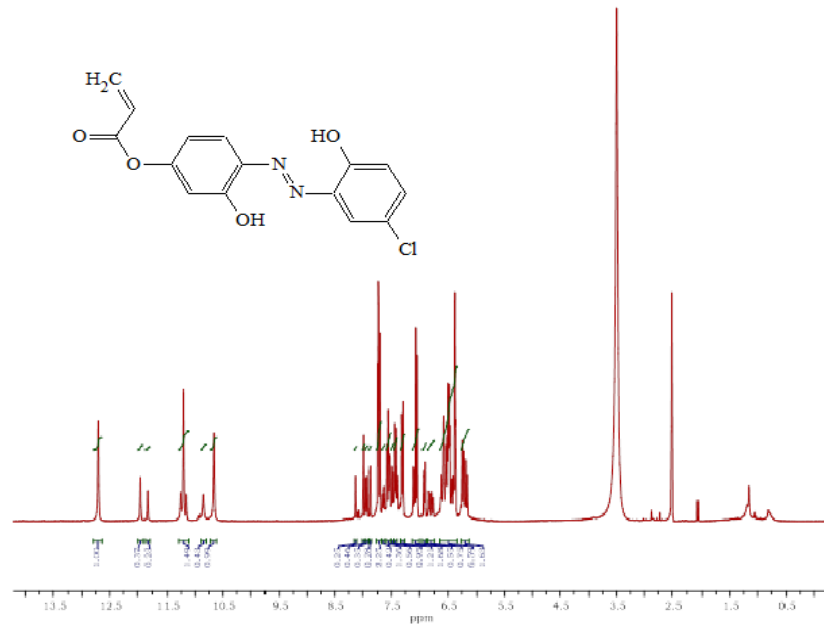
Şekil 4.39. III numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



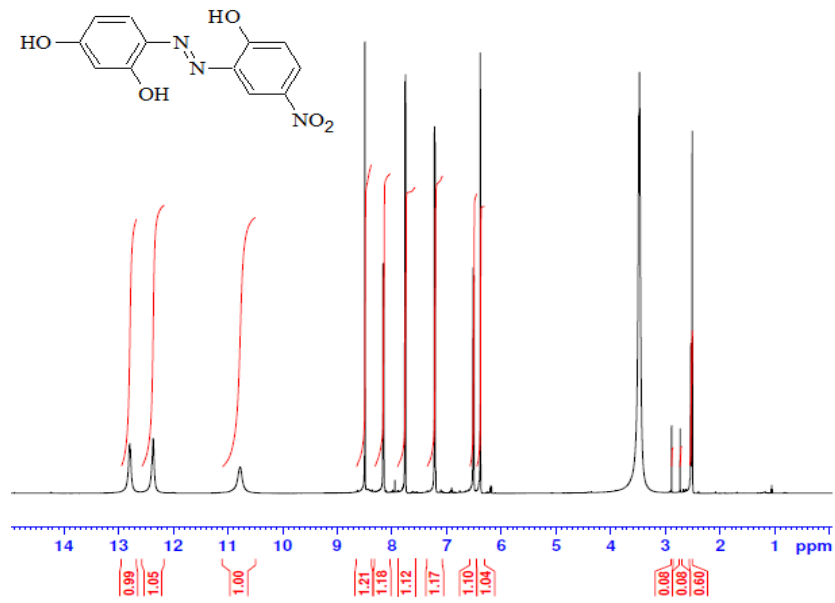
Şekil 4.40. IV numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



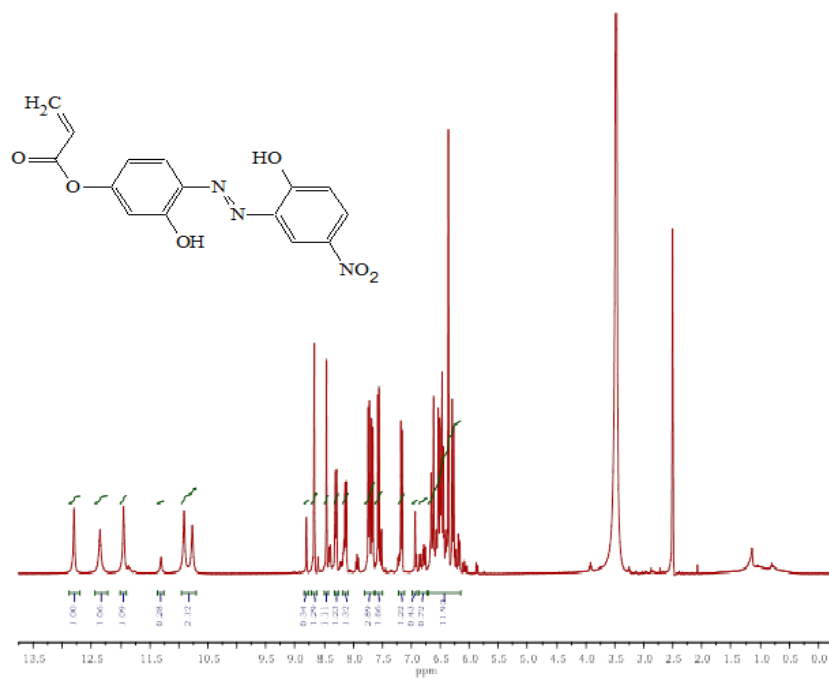
Şekil 4.41. V numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.42. VI numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.43. VII numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.44. VIII numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

4.2.3.2. ^{13}C -NMR çalışmaları

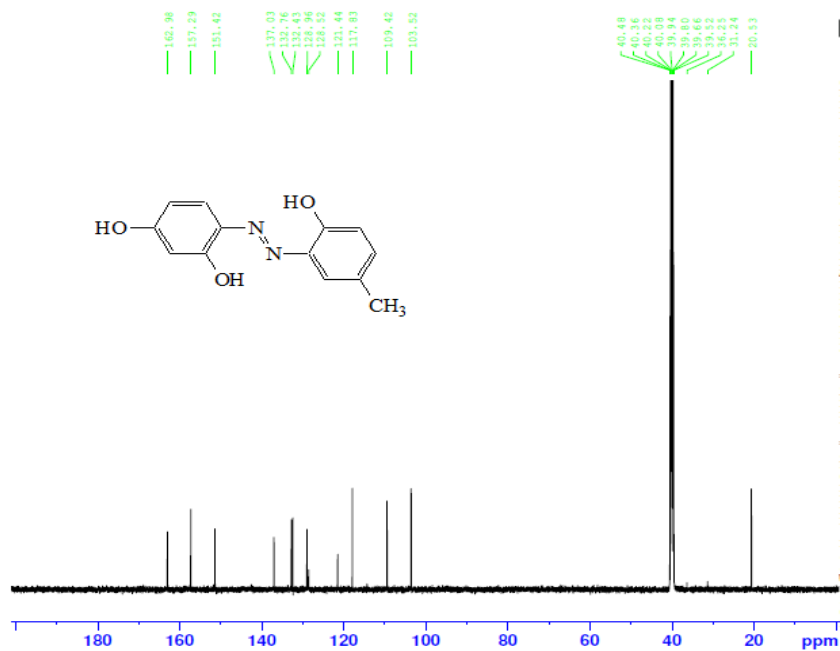
I-VIII numaralı bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d_6 kullanılarak çekilmiştir. Boyarmaddelerde bulunan farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomlarının türleri, kimyasal kayma değerleri ve azo-hidrazon tautomer yapılarıyla ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak kullanılan DMSO- d_6 'ya ait karbon atomlarının pikleri literatür verilerine uygun şekilde 40 ppm'de tespit edilmiştir (Gündüz, 2002).

Boyarmaddelerde bulunan azo-hidrazon tautomer yapılarının varlığı ^1H -NMR'da olduğu gibi ^{13}C -NMR spektrumlarında da görülür (Şekil 4.45 – Şekil 4.50). Boyarmaddelerin akriloil türevleri ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik karbon atomlarının ve akriloil grubuna ait CH_2 ve CH karbon atomları aynı bölgede geldiği tespit edilmiştir. Akriloil türevlerinde yapıya bağlanan karbonil grubuna ait pik ise 164,91-162,3 ppm aralığında aromatik karbon atomları ile birlikte aynı bölge içerisinde tespit edilmiştir. Akriloil grubu bağlandıktan sonra aromatik bölge içerisindeki piklerin sayısının arttığı ve bu piklerin aşağı ve yukarı alana doğru genişlediği görülmüştür.

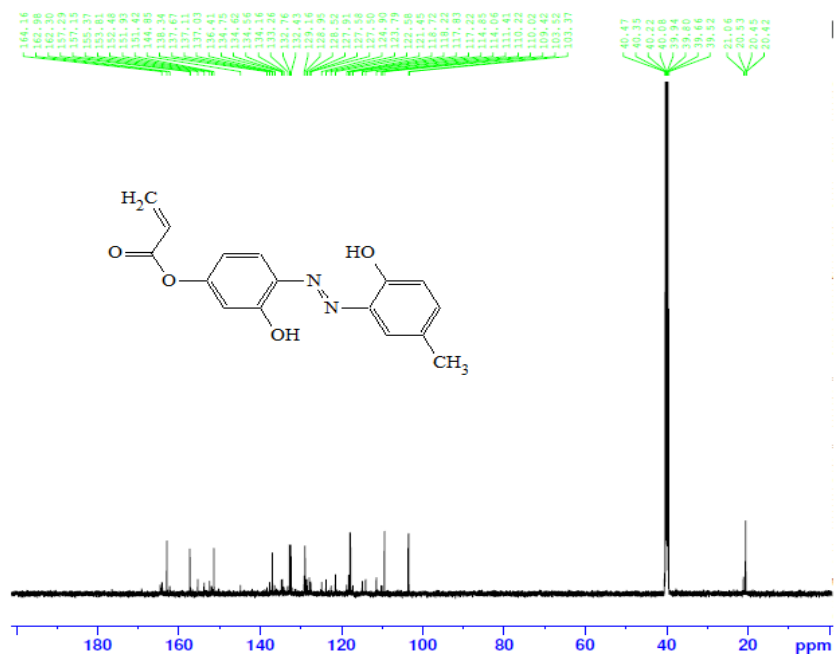
Metil grubu bulunduran **I** ve **II** numaralı bileşiklerde metil grubuna ait pik 20,5 ppm'de kaynaklara uygun olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrumu Kimyasal Kayma Değerleri

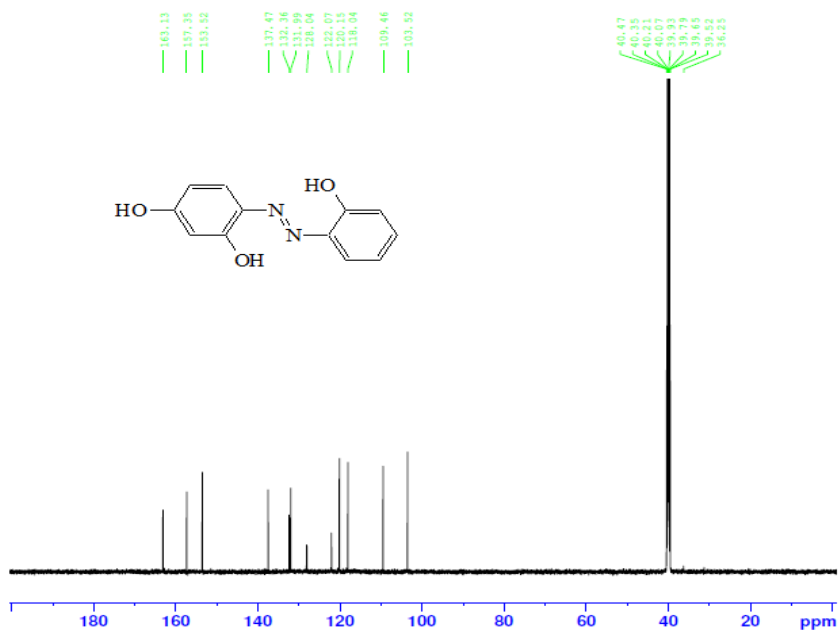
Bileşik	Aromatik ve $\text{CH}_2=\text{CH}$	C=O	-CH_3
I	103,5-162,98		20,53
II	103-157	162,3	
III	103,5-163,13		
IV	103,3-157,4	163,1	
V	103,3-163,77		
VI	102,98-163,88	164,42	
VII	103,48-164,4		
VIII	102,96-163,89	164,91	



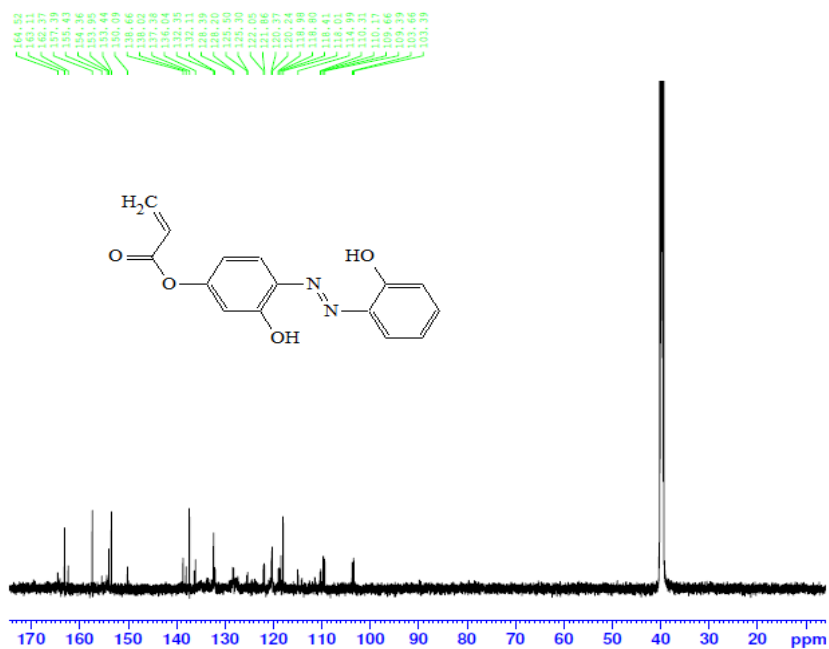
Şekil 4.45. I numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



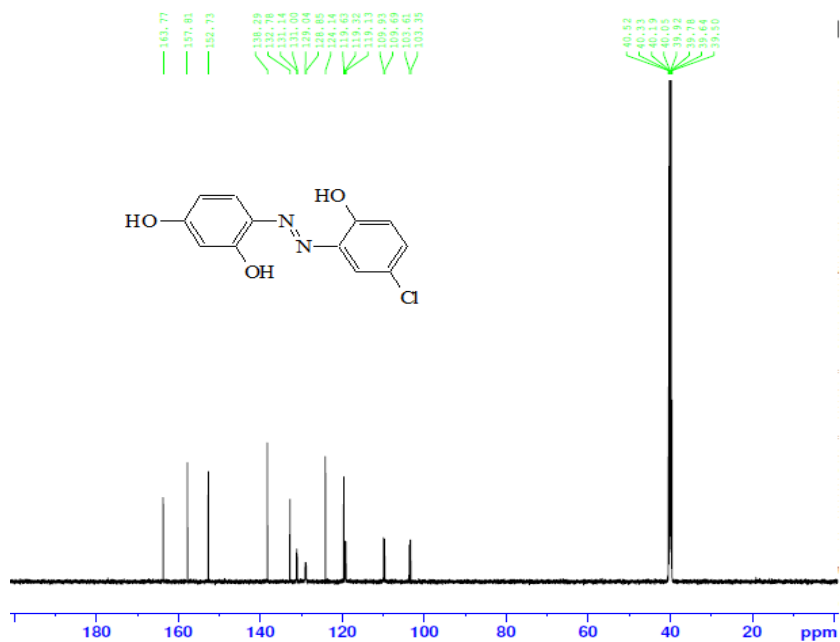
Şekil 4.46. II numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



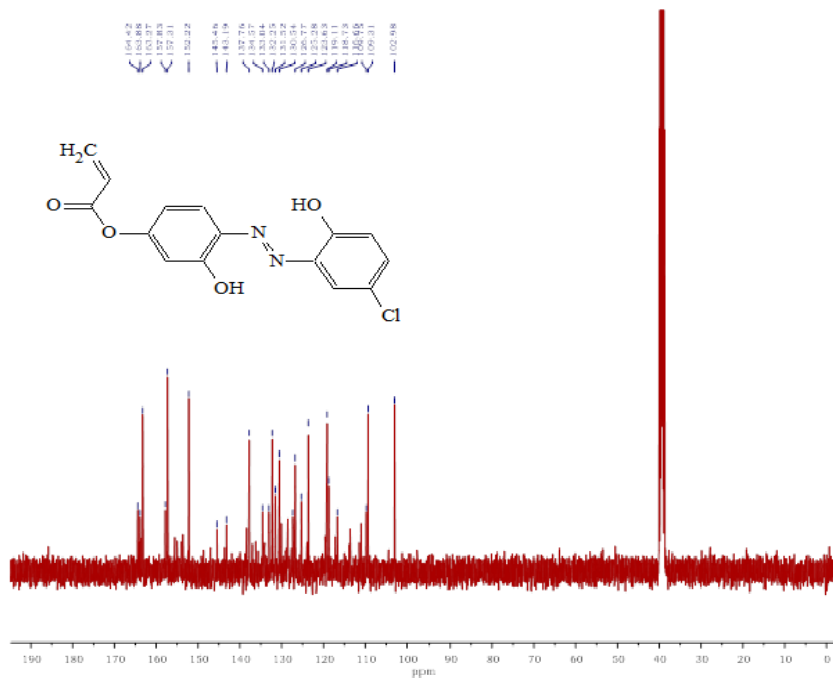
Şekil 4.47. III numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.48. IV numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.49. V numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.50. VI numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

4.3. Elementel Analiz

Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları, moleküllerinin kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları Çizelge 4.5’de görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarından deneysel değerlerle teorik değerlerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Elde edilen bu veriler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve kütle spektroskopisi ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.5. Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Molekül Formülü	M_A g/mol	%C	%H	%N
I	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	244	62,25(63,93)	5,14(4,95)	10,84(11,47)
II	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	298	63,79(64,42)	4,48(4,73)	9,49(9,39)
III	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	230	61,32(62,60)	4,53(4,38)	10,54(12,17)
IV	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	284	63,06(63,38)	4,08(4,25)	9,13(9,85)
V	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_3$	264	53,25(54,46)	3,59(3,43)	10,14(10,58)
VI	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_4$	318	56,26(56,53)	3,40(3,48)	8,76(8,79)
VII	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	275	51,61(52,37)	2,59(3,30)	14,82(15,27)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Elde edilen o,o'-dihidroksiazolo boyarmaddeleri ve akriloil türevlerinin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV-VIS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz gibi spektroskopik yöntemler kullanıldı.
2. Elde edilen bileşiklerin UV-VIS spektrumları kloroform, etilalkol, DMF ve ayrıca DMF içerisinde pH 2 ve pH 12'de çekilmiştir. o,o'-dihidroksiazolo boyarmaddeleri ve akriloil türevi bileşiklerinin, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin meydana geldiği ve bileşiklerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin hidrazo tautomer yapısında bulunduğu tespit edilmiştir.
3. Akriloil grubu içeren bileşiklerin elde edilen IR spektrumlarından 1750 cm⁻¹ de >C=O gerilmesine ait piklerin elde edilmesi yapıya akriloil grubunun bağlandığını gösterirken, o,o'-dihidroksiazolo boyarmaddelerinde bulunan OH gruplarına ait gerilme piklerinin akriloillenme işleminin sonucu ortadan kalktığı tespit edilmiştir.
4. Sentezlenen boyarmadde ve akriloil türevlerinin; 12,80-12,65 ppm bölgesinde tespit edilen hidroksil grubuna ait pik yapıya akriloil bağlandıktan sonra ortadan kalktığı ya da zayıfladığı görülmüştür.
5. **I** ve **III** numaralı hidroksil grupları 10,47-12,36 ppm'de singlet pikler olarak tespit edilmiştir. Bu piklerin, bileşikleri akriloilledikten sonra zayıfladığı ancak akriloil grubunun bağlanması ile birlikte -NH grubuna ait piklerinde bu bölgede gözlemlenmesi bileşiklerin akriloil türevlerinin de azo-hidrazon tautomer yapılarının her ikisinin de birlikte bulunduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

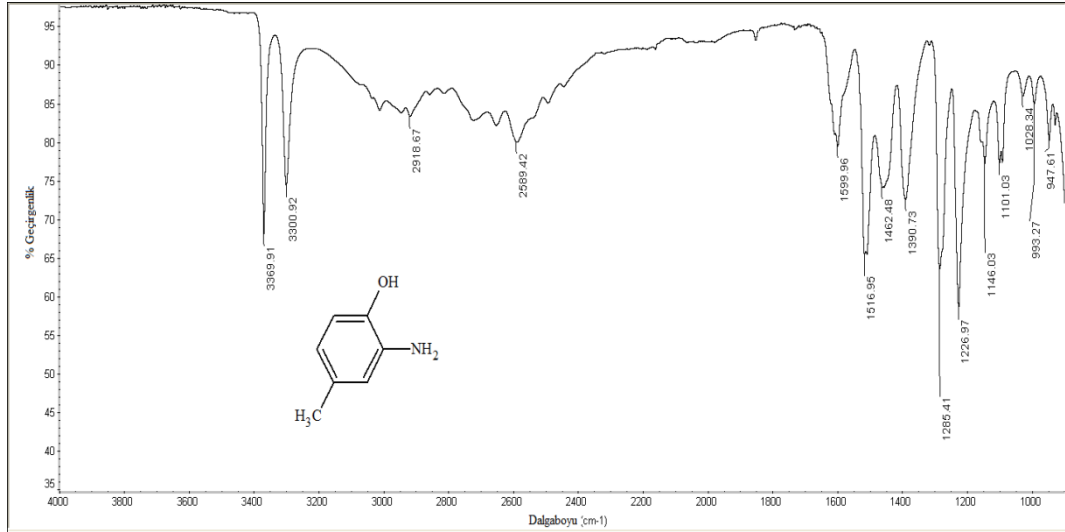
- Abdo, M.S.E., Atid Al-Ameeri, R.S., 1987. Anodic oxidation of a direct dye in an electrochemical reactor. *Journal of Environmental Science and Health*, 22(1), 27-45.
- Abildgaard, J., Hansen, P.E., Josephsen, J., Lycka A., 1994. Assignment of the ligating nitrogen in *o,o'*-dihydroxyazoarene complexes of nickel, palladium, and platinum (II) by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 33, 5271.
- Avcı, G., Özkınalı, S., Özlük, A., Kocaokutgen H., 2012. Antimicrobial activities, absorption characteristics and tautomeric structures of *o,o'*-hydroxyazo dyes containing an acryloyloxy group and their chromium complexes. *Hacettepe Journal Biology & Chemistry*, 40 (2), 119–126.
- Çanakçı, D., 2006. Oligofenol Diazo Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Çanakçı, D., Serin, S., 2012. Yeni pigment azo boyarmaddelerinin ve bakır, kobalt ve nikel komplekslerinin sentezi. *Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(4), 27-36.
- Dakiky, M., Kanan, K., Khamis, M., 1999. Aggregation of *o,o'*-dihydroxyazo dyes II. interaction of 2-hydroxy-4-nitrophenylazoresorcinol in DMSO and DMF. *Dyes and Pigments*, 41, 199-209.
- Dakiky, M., Nemcova, I., 1999. Aggregation of *o,o'*-dihydroxyazo dyes-I. concentration, temperature, and solvent effect. *Dyes and Pigments*, 40, 141-150.
- Donald, L., Gary, M. L., George, S. K., 1979. *The Effects of Conjugation on Alkenes : Introduction to Spectroscopy*. Brooks Cole, USA.
- Florence, T.M., 1974. Polarography of azo compounds and their metal complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 52, 115-132.
- Gaber, M., Hassanein, A.M., Lotfalla, A.A., 2008. Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes involving hydroxy antipyrine azodyes. *Journal of Molecular Structure*, 875 (1-3), 322-328.
- Hancock, M.P., Josephsen, J., Scheffer, C.E., 1976. Bis(2,2'-bipyridine) and bis(1,10-phenanthroline) complexes of chromium(III) and cobalt(III). *Acta Chemica Scandinavica*, 30, 79.
- Hantzsch, A., Euler, H., 1901. Zur zersetzung der diazoniumsalze durch alkohole. *International Catalogue of Scientific Literature*, 34, 3337-3343.

- İsa, I.M., Issa, R.M., 1973. Reduction of azo-compounds - I. polarographic behaviour of some 4-hydroxyazo compounds at the dropping mercury electrode. *Electrochimica Acta*, 18 (2), 139-144.
- Karipcin, F., Dede, B., Özkorucuklu, S., Kabalcılar, E., 2010. Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of 4-(2-thiazolylazo)resorcinol: syntheses, characterization, catalase-like activity, thermal and electrochemical behaviour. *Dyes and Pigments*, 84 (1), 14-18.
- Karipcin, F., Kabalcılar, E., İlican, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., 2009. Synthesis some 4-(2-thiazolylazo)resorcinol complexes: characterization, thermal and optical properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73, 174-180.
- Kocaokutgen, H., 1995. Sterik Etkili Grup İçeren Bazı Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Kocaokutgen, H., Özkınalı, S., 2004. Application of some *o,o'*-dihydroxyazo dyes containing an acryloyloxy group and their chromium complexes on nylon and wool. *Textile Research Journal*, 74, 78-82.
- Kocaokutgen, H., Özkınalı, S., 2004. Characterisation and application of some *o,o'*-dihydroxyazo dyes containing a 7-hydroxy group and their chromium complexes on nylon and wool. *Dyes and Pigments*, 63, 83-88.
- Kuhn, A.T. 1971. Electrolytic decomposition of cyanides, phenols and thiocyanates in effluent streams a literature review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 21(2), 29-34.
- Kupferle, M.J., Galal, A., Bishop, P.L., 2004. Electrolytic treatment of azo dyes containing *o,o'*-dihydroxyazo complexation sites. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3(4), 223-229.
- Leopold, N., Szabó, L., Pîrnău, A., Aluaş, M., Leopold, L.F., Chiş, V., 2009. Raman spectroscopic and DFT theoretical study of 4-(2-pyridylazo)resorcinol and its complexes with zinc (II) and copper (II). *Journal of Molecular Structure*, 919, 94-99.
- Özcan, Y., 1984. *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 3176.
- Özgirgin, M., 1986. *Boyarmadde Kimyası*, Milli Eğitim Yayınevi, İstanbul, 179 s.
- Özkınalı, S., 2002. Bazı *o,o'*-Dihidroksiazo Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

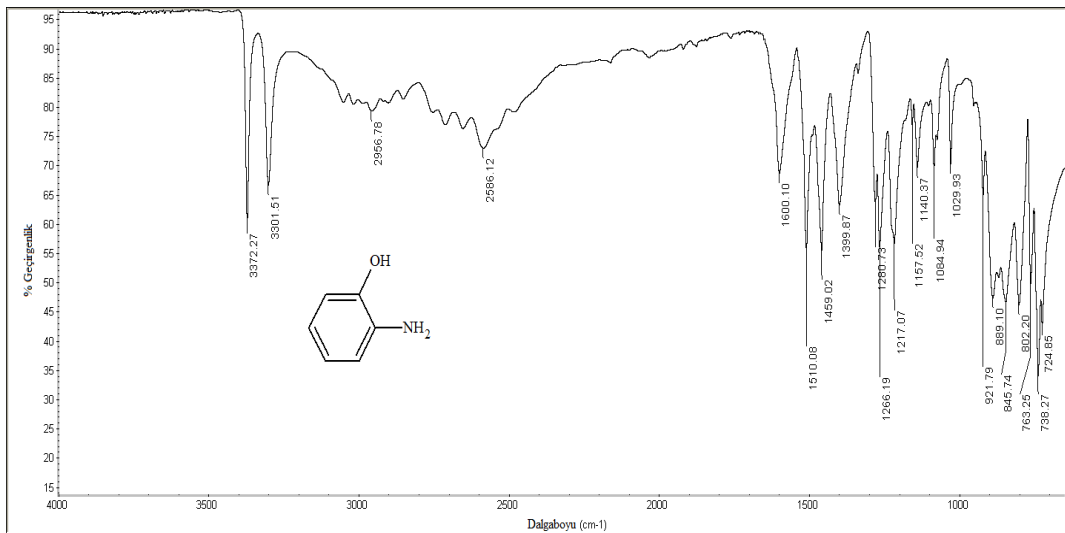
- Platt, J.R., 1951. Spectroscopic moment: a parameter of substituent groups determining aromatic ultraviolet intensities. *The Journal of Chemical Physics*, 19, 263.
- Sheikhian, L., Akhond, M., Absalan G., 2014. Partitioning of reactive red-120, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, and methyl orange in ionic liquid-based aqueous biphasic systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 137-142.
- Srijaranai, S., Chanpaka, S., Kukusamuda, C., Grudpan, K., 2006. Flow-injection in-line complexation for ion-pair reversed phase high performance liquid chromatography of some metal-4-(2-pyridylazo)resorcinol chelates. *Talanta*, 68(5), 1720-1725.
- Solomons, T.G., Fryhle, C.B., 2000. *Organik Kimya*. 7. Mart Yayıncılık, İstanbul.
- Üzdürmez, F., 2006. 3,8-Diaminobenzo[C]Sinnolinin Diazonyum Bileşiklerinin Fenolik Bileşiklerle Kenetlenme Reaksiyonları. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Venkataraman, K., 1970. *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. III, Academic Press, New York-London.
- Visser, A.E., Griffin, S.T., Hartman, D.H., Rogers, R.D., 2000. Naphthol- and resorcinol-based azo dyes as metal ion complexants in aqueous biphasic systems. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 743 (1-2), 107-114.
- Zolinger, H., 1961. *Aliphatic and Aromatic Compounds, Azo and Diazo Chemistry*. Interscience Publishers Inc, New York, 444.

EKLER

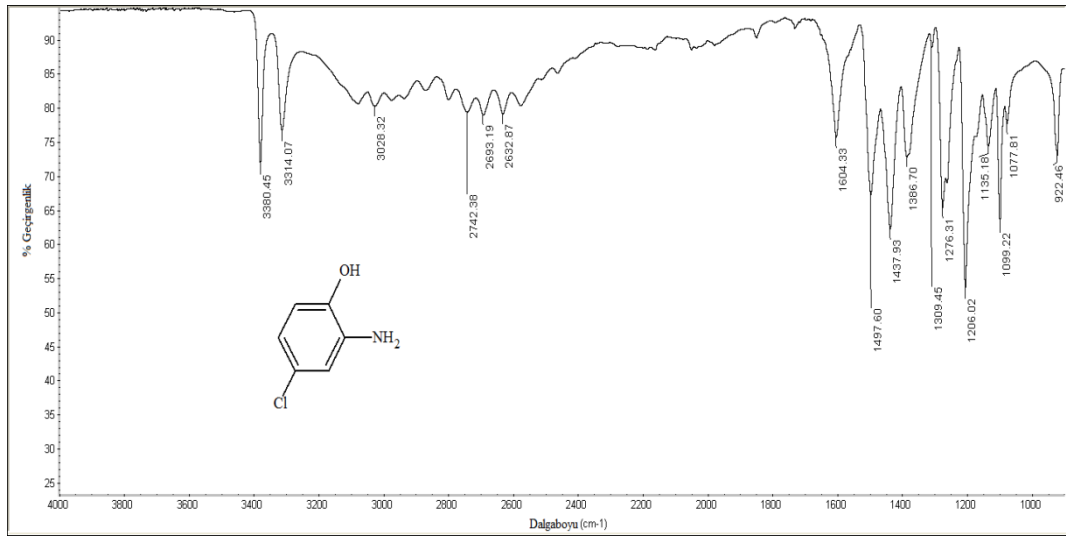
EK-1. Kullanılan Anilin ve Hidroksil Türevlerinin IR spektrumları



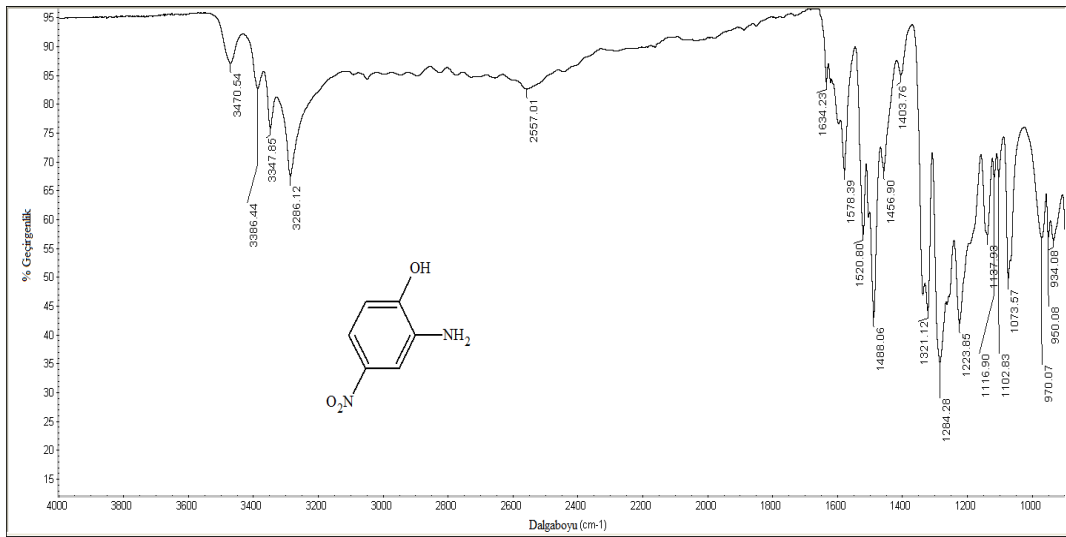
Şekil E1.1. 2-amino-4-metil fenol IR spektrumu



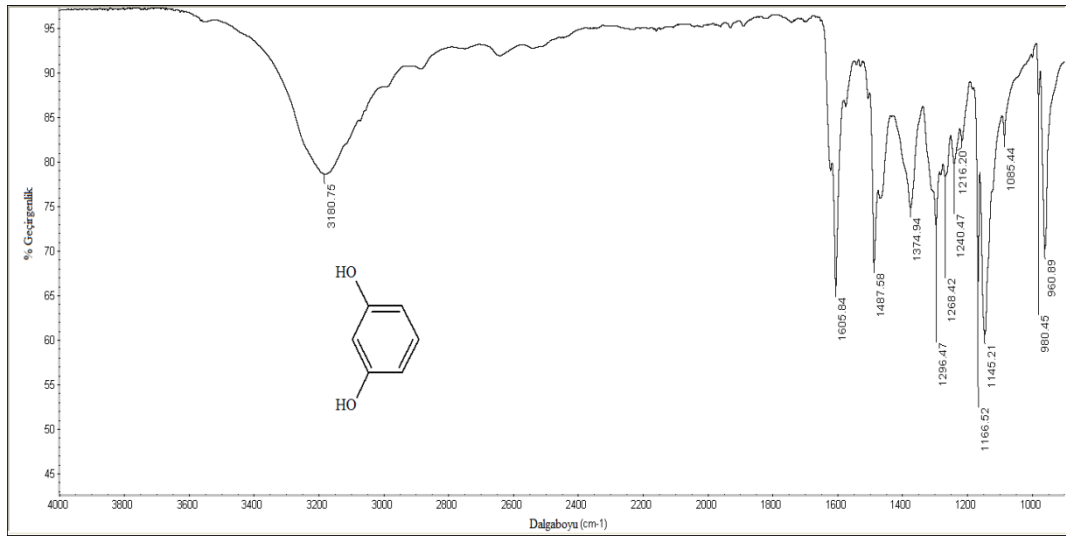
Şekil E1.2. 2-amino fenol IR spektrumu



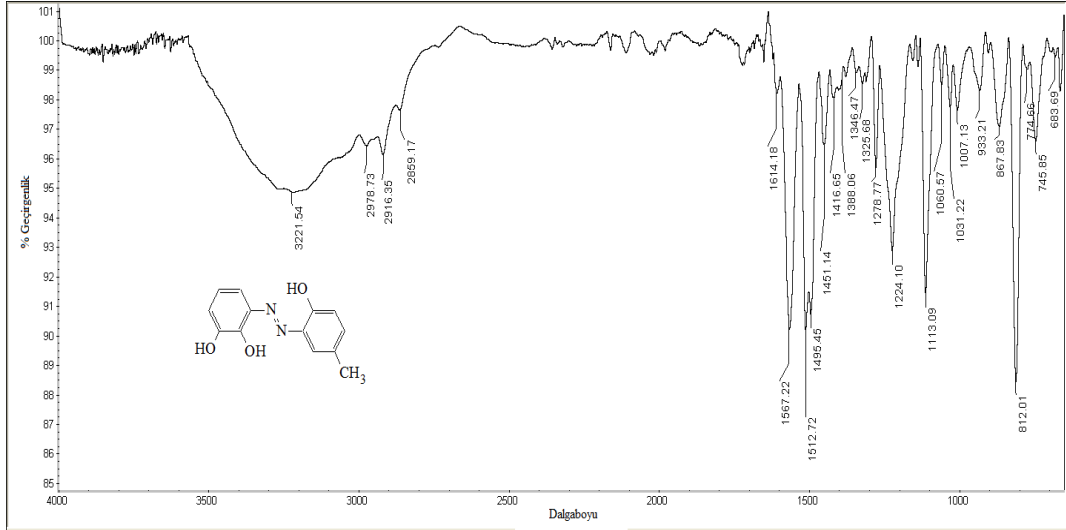
Şekil E1.3. 2-amino-4-klor fenol IR spektrumu

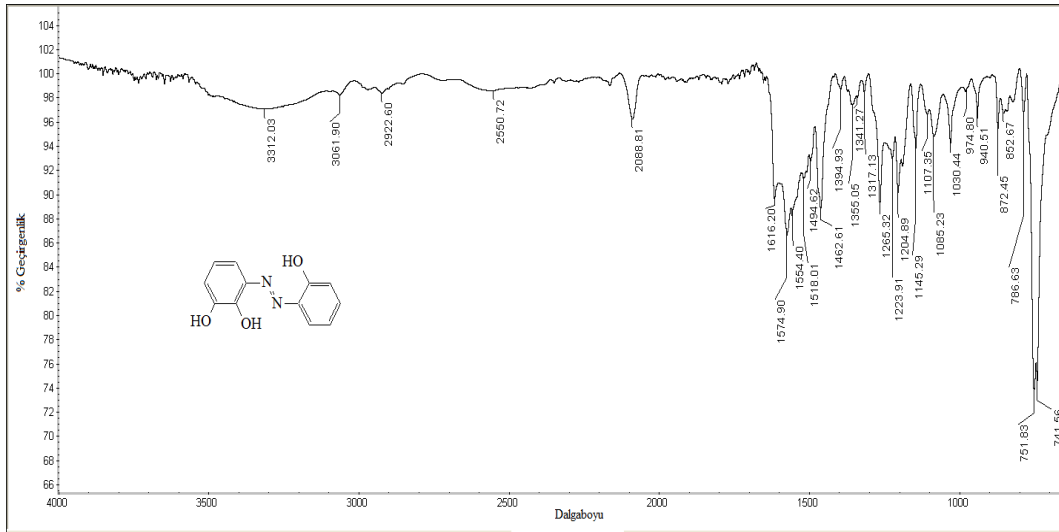
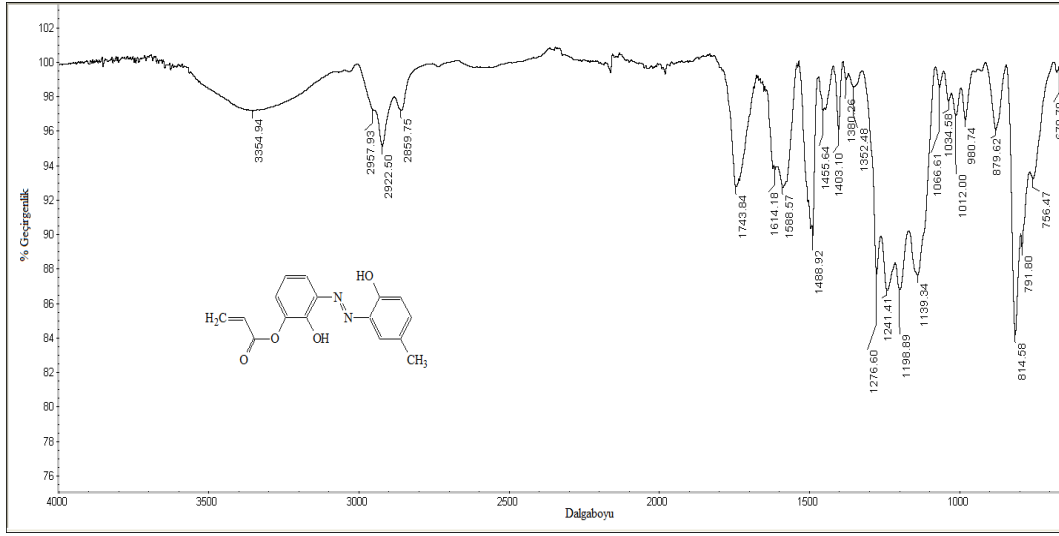


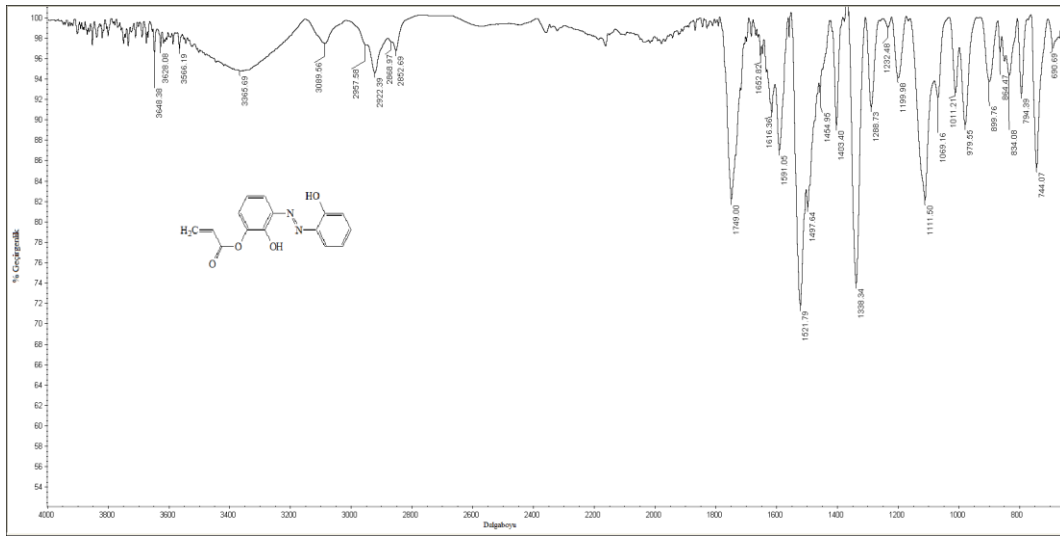
Şekil E1.4. 2-amino-4-nitro fenol IR spektrumu



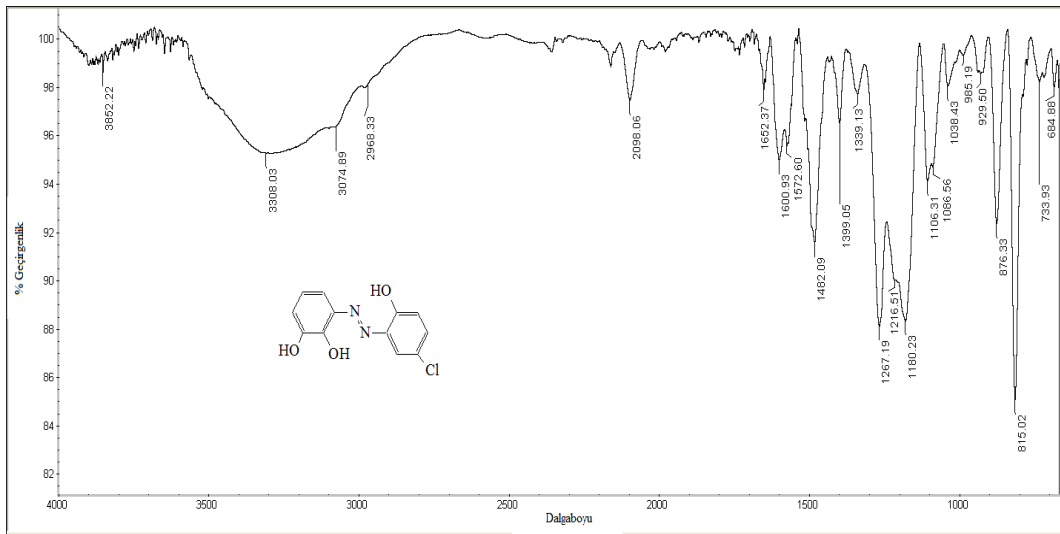
EK-2. Katekol Türevli Bileşiklerin IR Spektrumları



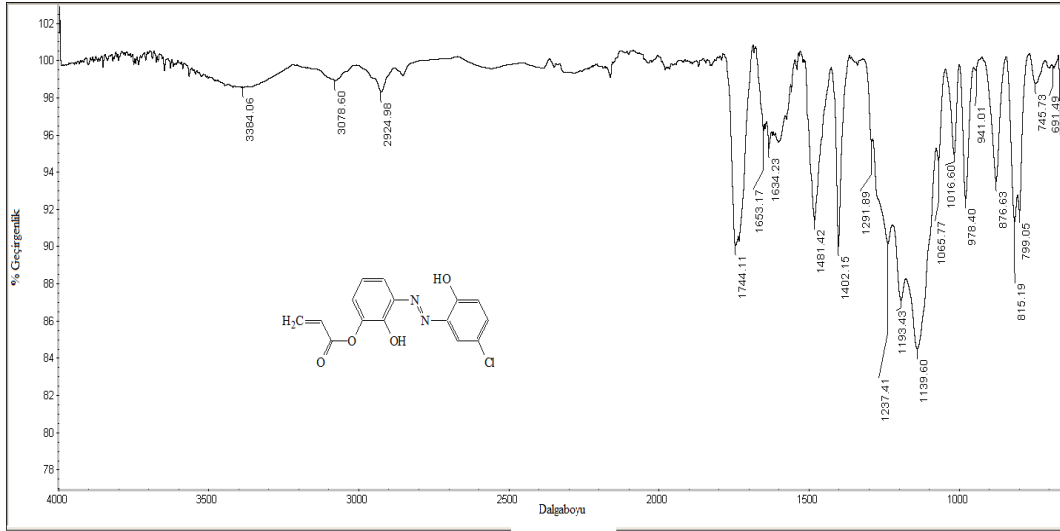




Şekil E2.4. XII numaralı bileşiğin IR spektrumu

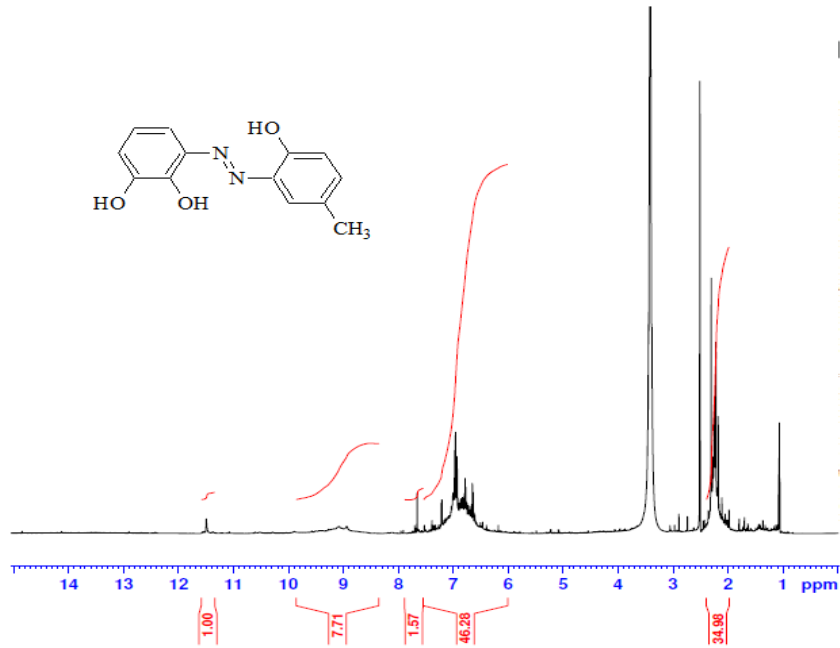


Şekil E2.5. XIII numaralı bileşiğin IR spektrumu

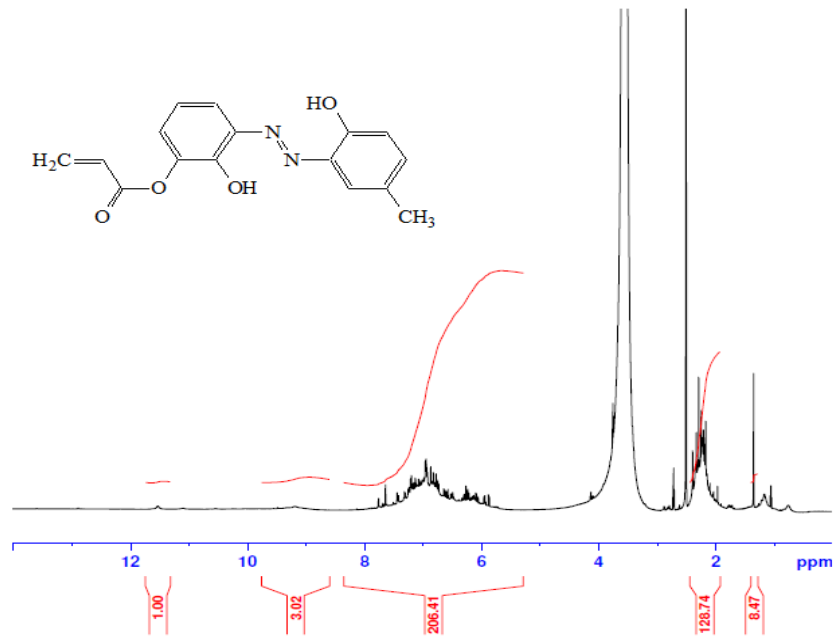


Şekil E2.6. XIV numaralı bileşğin IR spektrumu

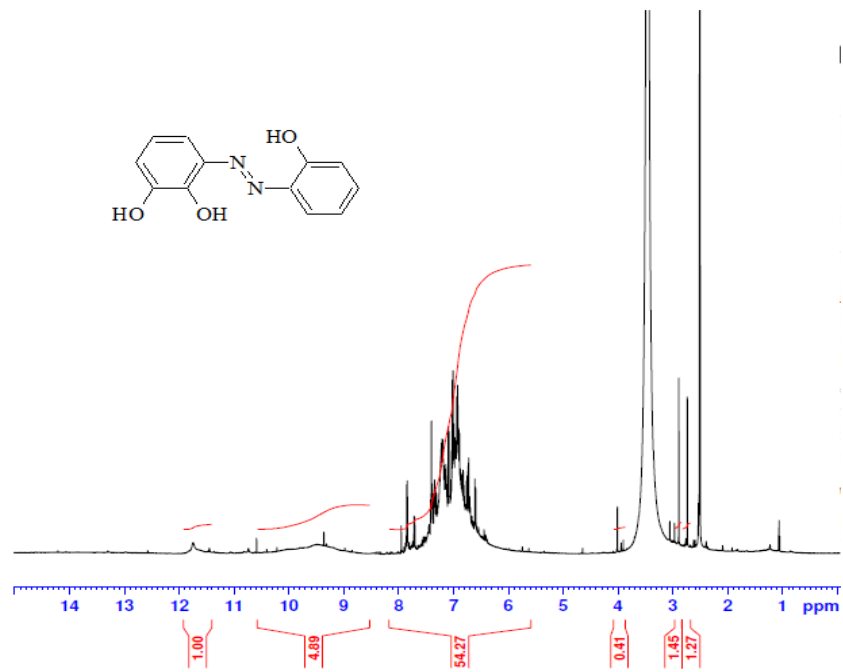
EK-3. Katekol Türevli Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrumları



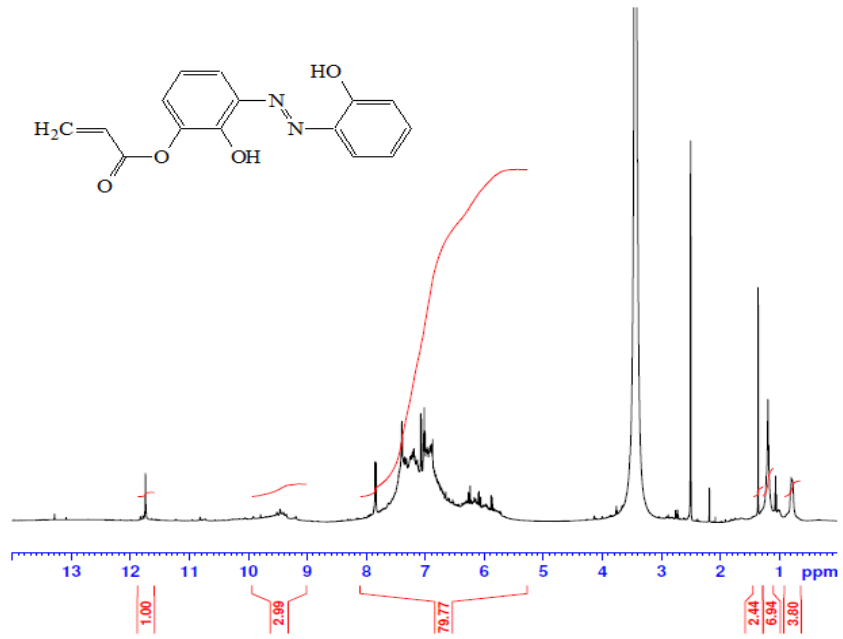
Şekil E3.1. IX numaralı bileşğin ¹H-NMR spektrumu



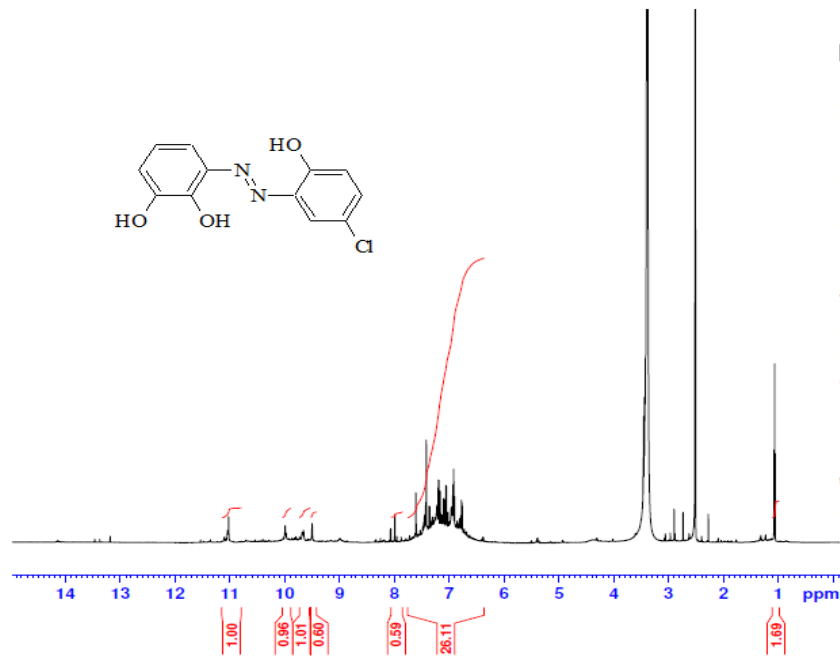
Şekil E3.2. X numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



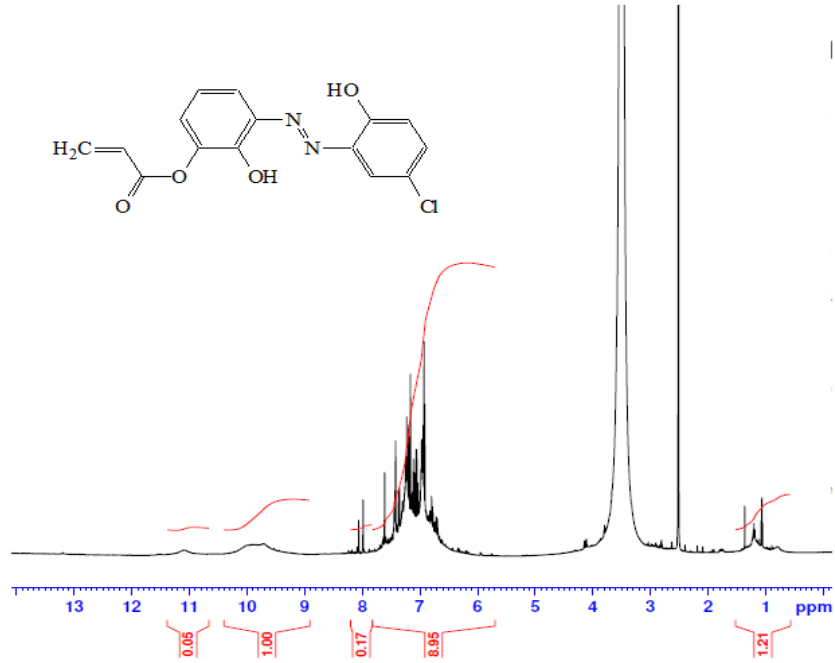
Şekil E3.3. XI numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



Şekil E3.4. XII bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

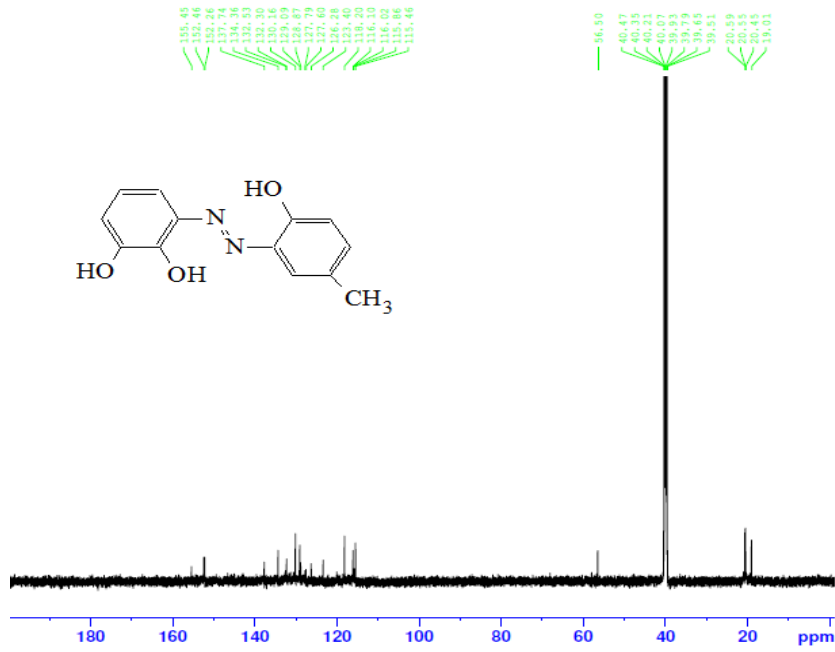


Şekil E3.5. XIII bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

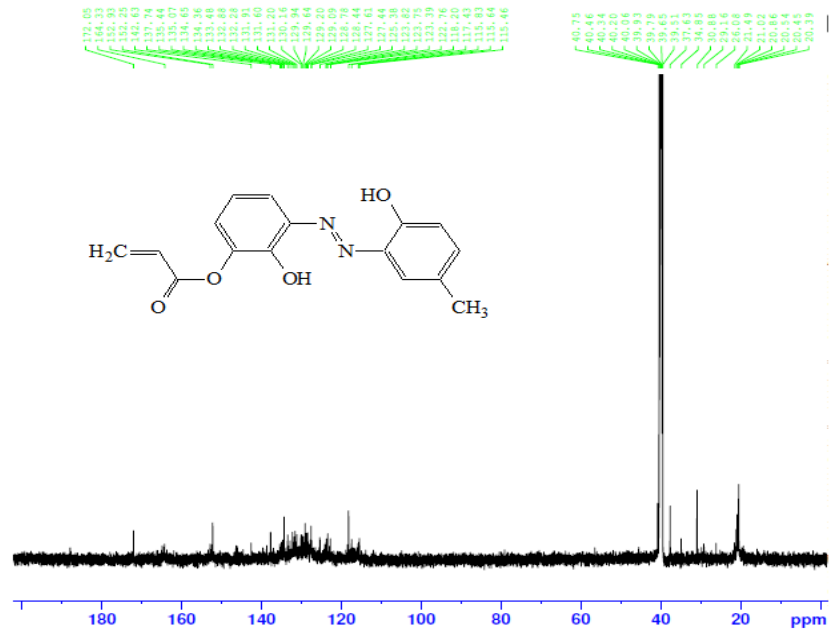


Şekil E3.6. XIV bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

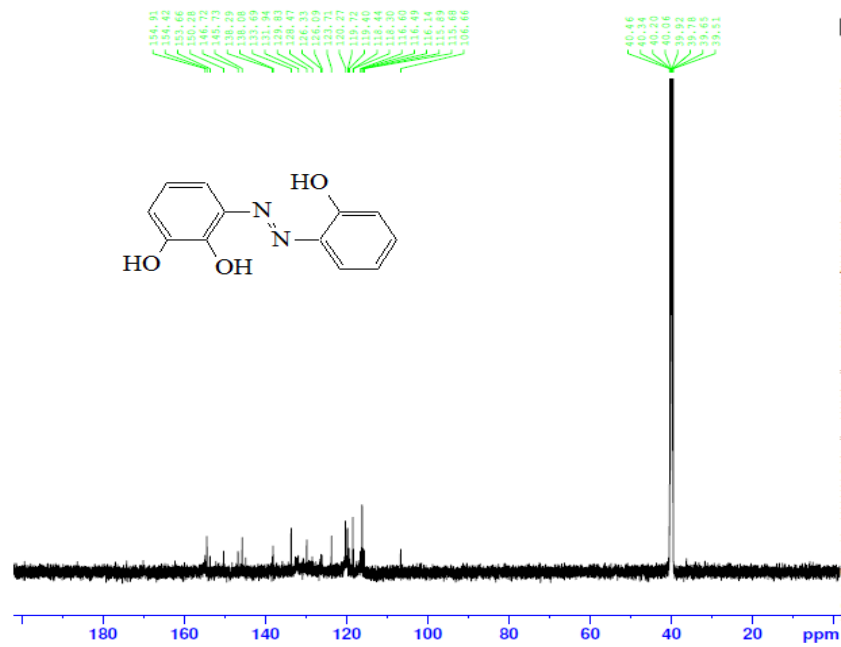
EK-4. Katekol Türevli Bileşiklerin ¹³C-NMR Spektrumları



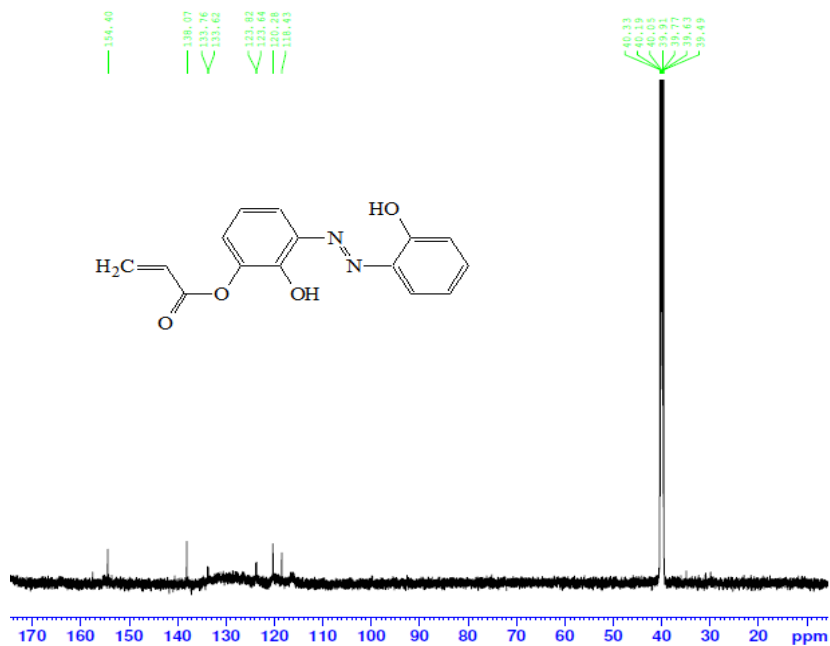
Şekil E4.1. IX numaralı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu



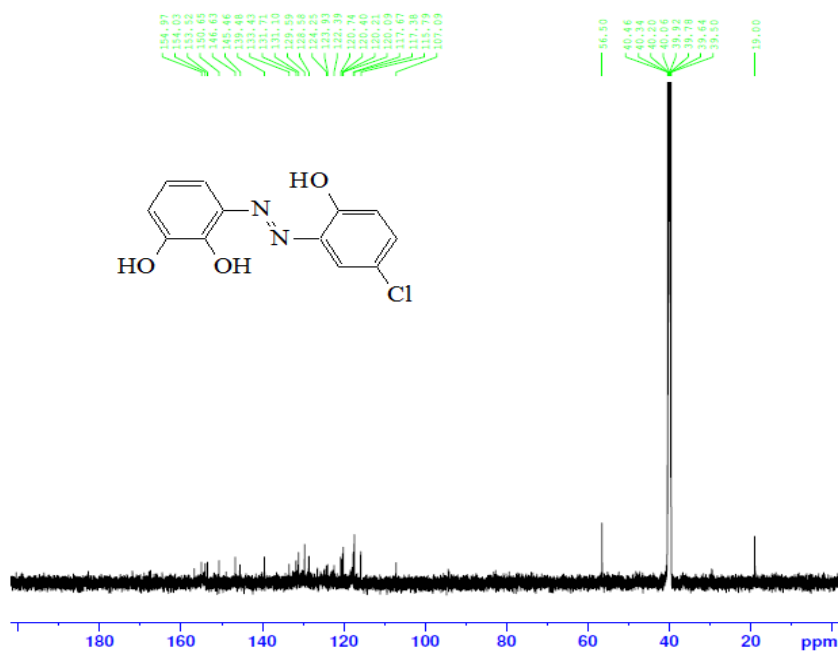
Şekil E4.2. X numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil E4.3. XI numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil E4.4. XII numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil E4.5. XIII numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : CEYLAN, Abdullah

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 25.01.1989 - Çorum

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (545) 773 12 21

e-mail : abduhahceylan1989@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2007
Lise	Çorum Mehmetçik Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011 -.....	Çınarlar Boya San.	Üretim Müdürü

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

Ceylan, A., Baş, S.Z., Bayrakçı, M., Ertul, Ş., Uysal, A., 2012. Synthesis and spectroscopic studies of novel rhodanine azo dyes: an excellent selective chemosensor for naked-eye detecting of Cu⁺² ion. *Chimica Acta Slovenica*, 59, 656-663.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler:

Özkınalı, S., Ceylan, A., 2014. Synthesis new azo dyes and investigation of their spectroscopic properties by using 2D-NMR (COSY,HETCOR), IR and UV-VIS spectroscopic methods. 15th Tetrahedron Symposium Challenges in Bioorganic and Organic Medicinal Chemistry, June 24-27, London, UK.

Özkınalı, S., Ceylan, A., 2014, Rezorsinol türevli azo-ester boyarmaddelerinin eldesi ve tautomerik davranışlarının incelenmesi. 2. Ulusal Organik Kimya Kongresi, 24-26 Eylül 2014, Bilkent Üniversitesi, Ankara.