

121386

**BAZI HALOJEN AZOBENZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
ULTRAVİOLE SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

**Mehmet Toy**

**Hacettepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin  
Kimya Ana Bilim Dalı İçin Öngördüğü  
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.**

**Mayıs – 1986**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

İşbu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Ana  
Bilim Dalında Bilim UZMANLIĞI TEZİ olarak  
kabul edilmiştir.

Başkan: Celal Kuyumcu

Üye : S.Ö.

Üye : İbrahim Çiğdem

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait  
olduğunu onaylarım.

/ /

Arar İsmail

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana her türlü yardımı esirgemeyen Sayın hocam Doç.Dr.Süleyman YILDIRIR'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu tezin hazırlanmasında bana yol gösteren Sayın hocam Prof.Dr.Celal TÜZÜN'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışma sırasında bana her türlü desteği sağlayan Organik Kimya Bilim Dalı üyelerine teşekkür ederim.



## Ö Z E T

Bu çalışmada, diazolama ve kenetleme tepkimeleriyle bazı azobenzen türevleri sentezlendi ve UV., IR ve NMR spektrumları incelendi.

Azobenzen türevlerini sentezlemek için, önce halojen benzen-diazonyum tuzları hazırlandı. Bu diazonyum tuzları, anilin, N.N-dimetilanilin ve fenol ile etkileştirilerek, sırası ile p-aminoazobenzen, p-dimetil aminoazobenzen, p-hidroksiazobenzen türevleri elde edildi. p-Metoksiazobenzen türevleri ise, p-hidroksiazobenzenin  $(CH_3)_2SO_4$  ile tepkimesinden elde edildi.

Sentezlenmiş olan tüm azobenzenlerin IR., UV., NMR., spektrumları alındı ve tüm azobenzenlerin saf olduğu görüldü.

Fonksiyonel grupların  $\lambda$  maksimum üzerine etkisi UV. spektrumları incelenerek yapıldı. Bu çalışmada, incelenen halojen azobenzenlerde fonksiyonel grupların ve halka üzerindeki pozisyonların  $\lambda$  maximum üzerine fazla bir etkisi olmadığı görüldü.

## SUMMARY

In this work, some azobenzene derivatives were synthesized and UV., IR, and NMR spectra of these compounds were investigated.

First, the benzenediazonium halide salts were prepared for synthesizing azobenzene derivatives. Then, the p-aminoazobenzene, p-dimethylaminoazobenzene and p-hydroxyazobenzene derivatives were obtained from the reactions of the diazonium salts with aniline, N,N-dimethylaniline and phenol respectively

The derivatives of p-methoxyazobenzenes were obtained from the reactions of the p-hydroxyazobenzene derivatives with  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$

The IR, UV and NMR spectra of these azobenzene derivatives showed us that all these compounds had high purity.

The effects of the functional groups on  $\lambda_{\text{max}}$  were investigated by using the UV. spectra of these compounds. As a result we observed that the functional groups and the positions of them on the ring for the azobenzene derivatives which were investigated didn't affect the  $\lambda_{\text{max}}$  very much.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Diazonyum Bileşiklerinin Yapısı Hakkında Tarihi Bilgiler.....	1
1.2. Aromatik Diazonyum Tuzları ve Aromatik Azo Bileşikleri.....	3
1.3. Diazonyum Tuzlarının Elde Edilişi ve Özellikleri	4
1.4. Aromatik Diazonyum Tuzlarının Tepkimeleri.....	7
1.5. Aromatik Azo Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri...	8
1.6. Aromatik Diazonyum Tuzlarının Kenetlenme Tepkimeleri.....	11
1.7. Azo Kenetlemesinde O/P Oranı ,.....	12
1.8. Azo Bileşiklerinin Işık Absorpsiyonu.....	13
1.8.1. Konjugasyonun dalga boyuna etkisi.....	19
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
2.1. m-İyotanilin.....	24
2.1.1. m-İyot nitrobenzen.....	24
2.1.2. m-İyotanilin.....	24
2.2. p-İyotanilin Sentezi.....	25
2.3. p-Bromanilin Sentezi.....	25
2.3.1. Asetanilit.....	26
2.3.2. p-Bromasetanilit.....	26
2.3.3. p-Bromanilin.....	27
2.4. Halojen Aminoazobenzen Türevlerinin Sentezi.....	27
2.4.1. 4'-Klor-4-aminoazobenzen.....	27

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.5. Halojen Hidroksiazobenzen Türevlerinin Sentezi..	29
2.5.1. 4'-Klor-4-hidroksiazobenzen.....	29
2.6. Halojen Dimetilaminoazobenzen.....	30
2.6.1. 4'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen.....	30
2.7. Halojen Metoksiazobenzen Türevlerinin Sentezi..	31
2.7.1. 4'-Klor-4-metoksiazobenzen.....	31
2.8. Ultravirole Spektroskopisi.....	32
2.9. Infrared Spektroskopisi.....	32
2.10. Nükleer Mağnetik Rezonans Spektroskopisi.....	32
3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
3.1. Başlangıç Maddelerinin Sentez Sonuçları.....	33
3.2. Halojen Dimetilaminoazobenzen Türevlerinin Sen- tez Sonuçları.....	33
3.3. p-Aminoazobenzen Türevlerinin Sentez Sonuçları.	34
3.4. p-Hidroksiazobenzen Türevlerinin Sentez Sonuç- ları.....	37
3.5. p-Metoksiazobenzen Türevlerinin Sentez Sonuçları	38
3.6. Infrared Spektroskopisi Analizi.....	39
3.7. Azobenzen Türevlerinin NMR Spektrumları.....	47
3.8. Ultravirole Spektroskopisi Sonuçları.....	56
4. SONUÇLAR	77
EK AÇIKLAMALAR	
A-1. Lambert-Beer Kanunu.....	78
B-1. Teknik Alkolün Saflaştırılması .....	79

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. : 7,8,9 ve 10 No.lu bileşiklerin IR Spektrumları.	43
3.2. : 13,16,ve 17 No.lu bileşiklerin IR Spektrumları.	44
3.3. : 18,23 ve 24 No.lu bileşiklerin IR Spektrumları.	45
3.4. : 25,26,31 No.lu bileşiklerin IR Spektrumları....	46
3.5. : 34 ve 36 No.lu bileşiklerin IR Spektrumları....	47
3.6. : 2'-İyot-4-hidroksiazobenzenin NMR Spektrumu....	48
3.7. : 3'-İyot-4-hidroksiazobenzenin NMR Spektrumu....	49
3.8. : 2'-Klor-4-metoksiazobenzenin NMR Spektrumu.....	50
3.9. : 2'-Brom-4-metoksiazobenzenin NMR Spektrumu.....	50
3.10.: 2'-İyot-4-metoksiazobenzen,3'-İyot-4-metoksi- azobenzen,4'-İyot-4-metoksiazobenzenin NMR Spektrumları.....	51
3.11.: 3'-Brom-4-aminoazobenzenin NMR Spektrumu.....	52
3.12.: 4'-Brom-4-aminoazobenzen,3'-İyot-4-aminoazoben- zen,4'-İyot-4-aminoazobenzenin NMR Spektrumları	53
3.13.: 2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzenin NMR Spektrumu	54
3.14.: 2'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen,4'-İyot-4-dime- tilaminoazobenzen NMR Spektrumları.....	55
3.15.: 4'-Klor-4-hidroksiazobenzen,3'-Klor-4-hidroksi- azobenzen,2'-Klor-4-hidroksiazobenlerin UV.Spek- trumları.....	61
3.16.: 4'-Brom-4-hidroksiazobenzen,3'-Brom-4-hidroksi- azobenzen,2'-Brom-4-hidroksiazobenzenlerin UV. spektrumları.....	61
3.17.: 4'-İyot-4-hidroksiazobenzen,3'-İyot-4-hidroksi- azobenzen,2'-İyot-4-hidroksiazobenzenlerin UV. spektrumları.....	62
3.18.: 4'-Klor-4-metoksiazobenzen,3'-Klor-4-metoksi-azo- benzen,2'-Klor-4-metoksiazobenlerin UV.spektrum- ları.....	62
3.19.: 4'-Brom-4-metoksiazobenzen,3'-Brom-4-metoksi-azo- benzen,2'-Brom-4-metoksiazobenzenlerin UV.spekt- rumları.....	63



ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.20.: 4'-İyot-4-metoksiazobenzen, 3'-İyot-4-metoksi- azobenzen, 2'-İyot-4-metoksiazobenzenlerin UV. spektrumları.....	63
3.21.: p-aminoazobenzen, 4'-Klor-4-aminoazobenzen, 3'-Klor-4-aminoazobenzen, 2'-Klor-4-aminoazoben- zenlerin UV. Spektrumları.....	64
3.22.: 4'-Brom-4-aminoazobenzen, 2'-Brom-4-aminoazoben- zenlerin UV. Spektrumları.....	64
3.23.: 4'-İyot-4-aminoazobenzen, 3'-İyot-4-aminoazoben- zenlerin UV. Spektrumları.....	65
3.24.: 4'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen, 3'-Klor-4-dime- tilaminoazobenzen, 2'-Klor-4-dimetilaminoazoben- zenlerin UV. Spektrumları.....	65
3.25.: 4'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen, 3'-Brom-4-dime- tilaminoazobenzen, 2'-Brom-4-dimetilaminoazoben- zenlerin UV. Spektrumları.....	66
3.26.: 4'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen, 3'-İyot-4-dime- tilaminoazobenzen, 2'-İyot-4-dimetilaminoazoben- zenlerin UV. Spektrumları.....	66
3.27.: 2'-Klor-4-hidroksiazobenzen, 2'-Brom-4-hidroksi- azobenzen, 2'-İyot-4-hidroksiazobenzenlerin UV. Spektrumları.....	69
3.28.: 2'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen, 2'Brom-4-dime- tilaminoazobenzen, 2'-İyot-4-dimetilaminoazoben- zenlerin UV. Spektrumları.....	69
3.29.: 2'-Klor-4-metoksiazobenzen, 2'-Brom-4-metoksi- azobenzen, 2'-İyot-4-metoksiazobenzenlerin UV. Spektrumları .....	70
3.30.: 3'-Klor-4-hidroksiazobenzen, 3'-Brom-4-hidroksi- azobenzen, 3'-İyot-4-hidroksiazobenzenlerin UV. Spektrumları.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.31.: 3'-Klor-4-metoksiazobenzen, 3'-Brom-4-metoksi- azobenzen-4'-İyot-4-metoksiazobenzenlerin UV. Spektrumları .....	71
3.32.: 3'-Klor-4-aminoazobenzen, 3'-Brom-4-aminoazo- benzen, 3'-İyot-4-aminoazobenzenlerin UV. Spekt- rumları .....	71
3.33.: 3'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen, 3'-Brom-4-dime- tilaminoazobenzen, 3'-İyot-4-dimetilaminoazoben- zenlerin UV. Spektrumları .....	72
3.34.: 4'-Klor-4-hidroksiazobenzen, 4'-Brom-4-hidroksi- azobenzen, 4'-İyot-4-hidroksiazobenzenlerin UV. spektrumları .....	72
3.35.: 4'-Klor-4-aminoazobenzen, 4'-Brom-4-aminoazoben- zen, 4'-İyot-4-aminoazobenzenlerin UV. Spektrum- ları .....	73
3.36.: 4'-Klor-4-metoksiazobenzen, 4'-Brom-4-metoksi- azobenzen, 4'-İyot-4-metoksiazobenzenlerin UV. spektrumları .....	73
3.37.: 4'-Klor-4-metoksiazobenzen, 4'-Brom-4-metoksi- azobenzen, 4'-İyot-4-metoksiazobenzenlerin UV. spektrumları .....	74

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. : Bazı bileşiklerin ışık absorpsiyonu.....	18
3.1. : Başlangıç maddesinin sentez sonuçları.....	33
3.2. : p-Dimetilaminoazobenzen türevleri.....	34
3.3. : p-Aminoazobenzen türevleri.....	36
3.4. : p-Hidroksiazobenzen türevleri.....	37
3.5. : p-Metoksiazobenzen türevleri.....	38
3.6. : p-Hidroksiazobenzenlerin IR sonuçları.....	40
3.7. : p-Metoksiazobenzenlerin IR sonuçları.....	41
3.8. : p-Aminoazobenzenlerin IR sonuçları.....	41
3.9. : p-Dimetilaminoazobenzenlerin IR sonuçları.....	42
3.10.: Siyano,dialkilaminoazobenzen türevleri için görünür bölge absorpsiyon değerleri.....	57
3.11.: p-Hidroksiazobenzenlerin ultraviole spektrum- ları sonuçları.....	59
3.12.: p-Metoksiazobenzenlerin ultraviole spektrum- ları sonuçları.....	59
3.13.: p-Aminoazobenzenlerin ultraviole spektrum so- nuçları.....	60
3.14.: p-Dimetilaminoazobenzenlerin ultraviole spekt- rumları sonuçları.....	60
3.15.: 2'-Halojen azobenzen türevlerinin UV.Sonuçları	68
3.16.: 3'-Halojen azobenzen türevlerinin UV.Sonuçları	69
3.17.: 4'-Halojen azobenzen türevlerinin UV.Sonuçları	69

## 1. GİRİŞ

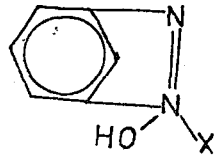
Azobenzen türevleri, tekstil endüstrisinde kumaş boyası olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların %50'sinden fazlası azo boyalarıdır. Genelde tekstilde kullanılan azo boyaları suda çözünmektedir. Boyaya bu özelliği kazandırmak için yapıya karboksilik veya sülfonik asit grubu bağlanır.

Azo boyalarının tekstil endüstrisinde bu kadar önemli yer tutması, bu bileşiklerin yapısının incelenmesi çalışmalarını artırmış ve yapılan çalışmalarda bileşiğin renginin fonksiyonel gruba çok bağlı olduğu bulunmuştur. Bu yüzden bileşiğin yapısı ile  $\lambda_{max}$  arasındaki ilişki bir çok çalışmacı tarafından incelenmiş ve çeşitli bağıntılar türetilmiştir.

Azobenzen türevleri çeşitli metodlarla sentezlenmektedir. Biz bu çalışmamızda, diazolama ve kenetlenme tepkimelerini uyguladık. Aminoazobenzen ve p-metoksiazobenzen türevleri indirek yollarla sentezlenmiştir. Elde ettiğimiz her azobenzen türevlerinin alkollü çözeltisinin ultraviyole spektrumları alınarak,  $\lambda_{max}$  değerleri bulunmuş ve bu değerlerin sübstitüente göre değişimleri incelenmiştir.

### 1.1. Diazonyum Bileşiklerinin Yapısı Hakkında Tarihi Bilgiler

Diazolama tepkimesi ilk defa 1958 yılında Griess tarafından bulunmuştur. Griess, bu tepkimelerde meydana gelen bileşiğin formülünü, 1864'de aşağıdaki şekilde önermiştir.



Kekule bu bileşikleri, 1866'da  $C_6H_5-N=N-X$ , Blossmstrand, 1869'

da  $C_6H_5-\overset{X}{N} \equiv N$  şeklinde yapı förmülleriyle göstermişlerdir.

1878'de, her köşesinde süstitüent bulunan bir anilin türevinin de diazolama tepkimesi verdiği anlaşılınca, Griess'in ileri sürdüğü formülden vazgeçilmiştir.

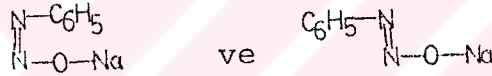
Benzen diazonyum hidroksit, katı halde elde edilemez, fakat çözelti halinde bulunabilir. Bu bileşiği 1892 de Von Pechmann,

$C_6H_5-\overset{H}{N}-N=O$  şeklinde bir nitrozamin olarak formüllendirmiştir.

1894'te, benzen diazonyum hidroksitin sodyum tuzunun iki farklı şekilde bulunduğu anlaşılınca, Von Pechmann bunları konstitüsyon izomerleri olarak düşünmüştür.  $C_6H_5-\overset{H}{N}-NO$  ve

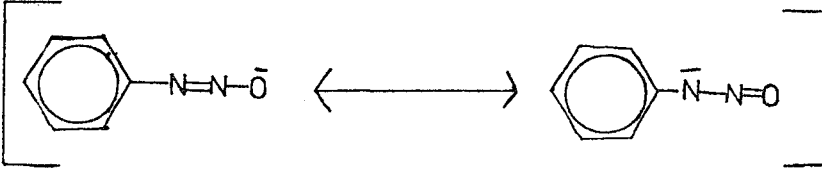
$C_6H_5-N=N-ONa$

1895'de Hantzsch, bu tuzların aşağıdaki şekilde geometrik izomerleri (cis-trans) olduklarını ileri sürmüştür.

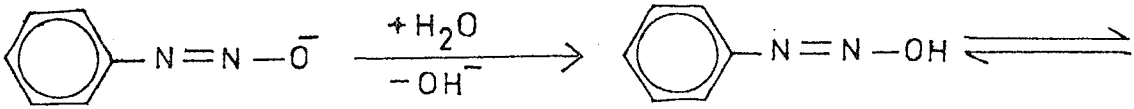


Von Pechmann'ın konstitüsyon izomerleri düşüncesini benimseyen Bamberger ile Hantzsch arasında uzun süre bilimsel tartışmalar olmuştur. Sonunda Hantzsch geometrik izomerleri düşüncesi Bamberger'e kabul ettirmiştir.

1926'da Angeli, yeniden konstitüsyon izomerleri düşüncesini destekleyince, bilginler arasında bu konudaki bilimsel tartışmalar 1945 yılına kadar sürmüştür. 1945'de Hodgson ve Morsden, hangi izomer olursa olsun, sodyum benzendiazotatin iyonlarına ayrıldığını, meydana gelen anyonun mezomer olduğunu, serbest benzendiazonyum hidroksitin bir dengeye kadar diazonyum katyonu ile  $OH^-$  iyonlarına ayrıldığını göstermişlerdir. Sonradan kırmızı ötesi absorpsiyon spektrumlarıyla, diazonyum katyonunda, azotlar arasında üçlü bağların bulunduğu kesin olarak kanıtlanmıştır.



Benzen diazotat anyonunun iki mezomer hali



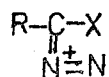
Diazonyum katyonunun mezomer Hali

(Tüzün:1978)

## 1.2. Aromatik Diazonyum Tuzları ve Aromatik Azo Bileşikleri

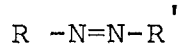
Aromatik bir sistemin bir hidrojeninin yerinde, azotlar arasında üçlü bağa sahip fonksiyonel grup içeren bileşiklere aromatik diazonyum tuzları denir. Aromatik diazonyum tuzlarının yapısı çözeltinin PH'na bağlıdır. Kuvvetli asitli ortamlarda  $[\text{ArN}_2]^+ \text{X}^-$  şeklinde gösterilen tuzlar meydana gelirken, kuvvetli bazik ortamlarda  $[\text{ArN}_2\text{O}]^+ \text{M}^-$  şeklinde diazotatlar meydana gelir. Bunlara ek olarak diazosiyanit ( $\text{ArN}_2\text{CN}$ ) gibi kovalent bağlı bileşikler de bilinir. Diazo kelimesi genelde  $\text{ArN}_2^+$  katyonunu gösterir.

Alifatik diazonyum tuzları da elde edilebilir. Fakat bunların yapısı aromatik diazonyum tuzlarından tamamen farklıdır. Bir karbona bağlı iki hidrojen atomunun, çift bağlı iki azot atomu ile yer değiştirdiği bileşiklerdir.

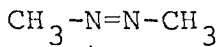


Çift bağlı iki azot atomunun iki alkil grubuna bağlı olduğu bileşikler alifatik azo bileşikleri, iki fenil halkasının bağlandığı bileşikler, aromatik azo bileşikleri olarak bilinir.

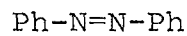
Azo bileşikleri genelde aşağıdaki gibi adlandırılır.



R ve R' aynı grubu ise azo ön eki konarak adlandırılır.



Azometan



Azobenzen

Eğer R ve R' grupları farklı ise, iki grubu arasında azo kelimesi yerleştirilir.  $Ph-N=N-CH_3$  fenil azometan. Azo bileşiklerinin, diazohidroksit, diazosiyanit gibi diazo bileşiklerinden farkı, daha kararlı ve az reaktif olmasıdır.

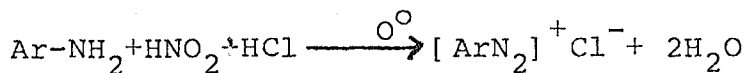
Azo bileşikleri başlıca aşağıdaki sınıflara ayrılabilir:

- 1- R ve R' alifatik olan alifatik azo bileşikleri.
- 2- R alifatik, R' aromatik olan, karışık azo bileşikleri.
- 3- R, R' nün her ikisi aromatik olan, aromatik azo bileşikleri.
- 4- Bir amino grubu bulunan, aromatik azo bileşikleri
- 5- Bir hidroksi grubu bulunan, aromatik azo bileşikleri.

son iki grubu azo boyalarının büyük bir kısmını meydana getirir (Millar, et.al., 1966).

### 1.3. Diazonyum Tuzlarının Elde Edilişi ve Özellikleri

Diazonyum tuzlarının hazırlanmasında en önemli yöntem primer aromatik aminlerin sulu kuvvetli asitli ortamda  $NaNO_2$  ile etkileştirilmesidir.



Diazonyum tuzlarının bir çoğu suda çözünür. Eğer çözelti ısıtılırsa diazonyum tuzu bozunur. Diazonyum tuzlarını katı olarak

elde etmek istenirse, NaCl Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi tuzların bulunmadığı bir ortamda diazolama yapılmalıdır. Çünkü diazonyum tuzları ile birlikte bunlarda çöker. Bu bir kaç yolla yapılır.

Gaz halindeki nitroz asit (HNO<sub>3</sub>+As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den hazırlanır), dıştan buz ile soğutulmuş, çok az su içeren aromatik primer aminin pasta halindeki tuzundan geçirilir, etil alkol veya eter ilavesi ile oluşmuş diazonyum tuzu çöktürülür. Başka bir yöntemde susuz ortamda nitroz asit kaynağı olarak alkil nitrit(R-ONO) kullanılarak yapılır. Alkil nitrit asitli ortamda kolayca hidroliz olur. Diazonyum tuzunun diğer bir eldesi için aromatik primer amin, sülfürik asit ve buzlu asetik asitle çözülür, 10<sup>o</sup> nin altında pentil nitrit(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-ONO) ilave edilir. Eter ilave edilerek diazonyum tuzu çöktürülür(Millar, et.al,1966).

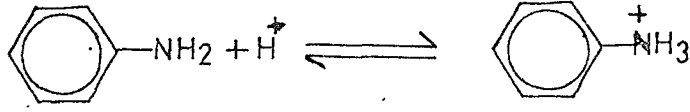
Bir çok durumlarda diazonyum tuzlarının katı olarak eldesine gerek yoktur. Sulu çözeltide diazonyum tuzu aşağıdaki şekilde hazırlanır.

Aromatik primer amin, eş-değer miktarının 2,5-3 katı kadar uygun bir asitte çözülür. 0<sup>o</sup>C yakınlarına kadar soğutulur. Amine, eş-değer miktarından biraz fazla sodyum veya potasyum nitritin yaklaşık olarak doymuş sulu çözeltisi hazırlanır ve bu da 0<sup>o</sup>C'ye kadar soğutulur. Bir damlatma hunisine konur. Asitli amin çözeltisi buz banyosundayken ve sürekli karıştırılırken, buna nitrit çözeltisi damla damla ilave edilir. Bu tepkime ekzotermik olduğundan ısı yükselmesi olur. Karışımın sıcaklığı bir termometre ile sürekli kontrol edilir ve nitrit çözeltisinin damlatma hızı öyle ayarlanır ki, çözeltinin sıcaklığı 0-5<sup>o</sup>C arasında kalmalıdır. Tepkime sonuna doğru KI'li nişasta kağıdı çözeltiliye batırılarak, nitritin yeterli gelip gelmediği kontrol edilir. Kağıdın mavi renk olması NaNO<sub>2</sub>'in aşırısının ortamda bulunduğunu gösterir. Beş dakika sonra bile bu renk kalmalı(Tüzün-1978).

Bu tepkime de iki eş-değer gram asit kullanılmasının nedeni şu şekilde açıklanabilir.



1- Asitin bir eş-değer gramı, aromatik primer amini amonyum tuzuna çevirir. Aromatik primer aminler suda çözünmez. Bu nedenle aminler suda çözünen tuzları haline dönüştürülür.

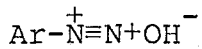
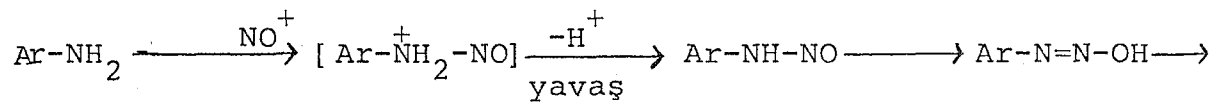


2- Asitin bir eş-değer gramı da sodyum nitritten, diazolama tepkimesi için gerekli nitroz asiti oluşturur.

3- Genelde asitin 2,5-3 eş-değer gramı kullanılır. İki eş-değer gramdan daha fazla kullanılmasının nedeni tepkime sonuna doğru ortamın PH'nın yükselmesi sonucunda diazonyum tuzunun serbest amin ile diazoaminobenzen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-NH-C}_6\text{H}_5$ ) oluşturmasını önlemektir (Zollinger, 1961).

Aniline göre bazlık derecesi çok düşük olan aromatik primer aminler, derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'li ortamda diazolanır. Bu durumda diazolayıcı madde,  $[\text{NO}]^+ [\text{HSO}_4^-]$  dir.  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$   $\text{NO}_2$  gibi fonksiyonel grublar aromatik diazonyum tuzunun o- veya p- pozisyonunda bulunursa, diazonyum tuzu çok daha kararlı olur. Bu tip diazonyum tuzları oda sıcaklığında hazırlanabilir (Millar, et.al., 1966).

Ingold ve arkadaşları tarafından diazolama mekanizmasının yürüyüşü aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Nitroz amin oluşma basamağı yavaş basamaktır ve hızla izomerleşerek diazonyum katyonunu verir (Millar, et.al., 1966).

1899'dan daha önce Hantzsch ve Schümann tarafından diazolama tepkimesinin, II. dereeden bir tepkime olduğu gösterilmiştir. Diazolama tepkimesi asitli ortamda yapıldığından, aromatik

primer amin, amonyum tuzu şekline dönüşür. Nitroz amin ayrışmamış halde bulunur ve kinetik eşitlik şu şekilde verilir.

$$\frac{d[\text{Ar-N}_2]^+}{dt} = k[\text{ArNH}_3^+][\text{HNO}_2]$$

Daha sonra birçok araştırmacı tarafından bu tepkimenin II. derece bir tepkiye olduğu kanıtlanmıştır (Hantzsch, et.al., 1901).

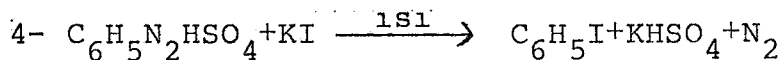
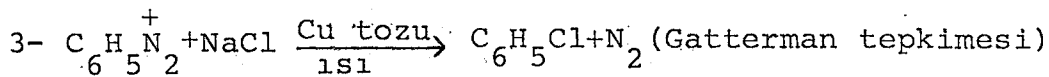
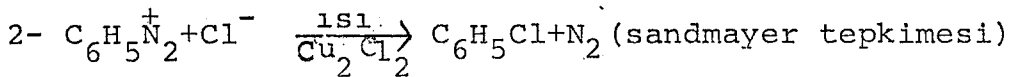
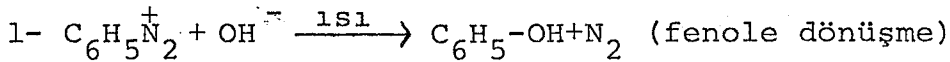
Diazonyum tuzlarını adlandırırken önce amino grubunun bağlandığı hidrokarbonunun adı, sonra "diazonyum" kelimesi, en sonra da anyon söylenir. Örneğin, Benzen diazonyum klorür.

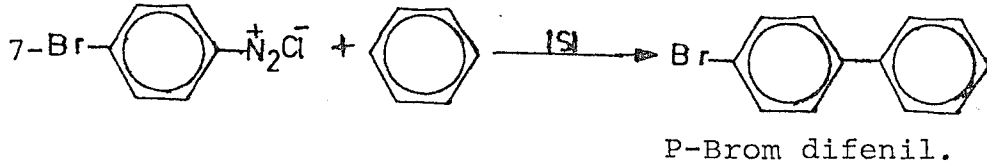
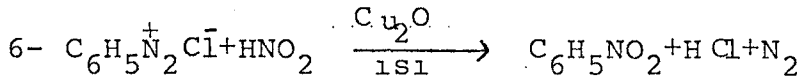
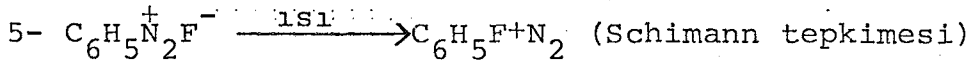
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ , p-Toluen diazonyum nitrat, p- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{NO}_3^-$ , p-Naftalin diazonyum hidro sülfat. p- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2^+\text{HSO}_4^-$

Anyonu renksiz ise diazonyum tuzları renksizdir. Katı haldeki nitrat tuzları patlayıcıdır. Diazonyum tuzları çeşitli katyonlarla kompleks oluşturabilir. Örneğin benzen diazonyum heksakloro platinat  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2 \text{PtCl}_6]$ , benzen diazonyum tetrafloroborat,  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2 \text{BF}_4]$  gibi (Tüzün, 1978).

#### 1.4. Aromatik Diazonyum Tuzlarının Tepkimeleri

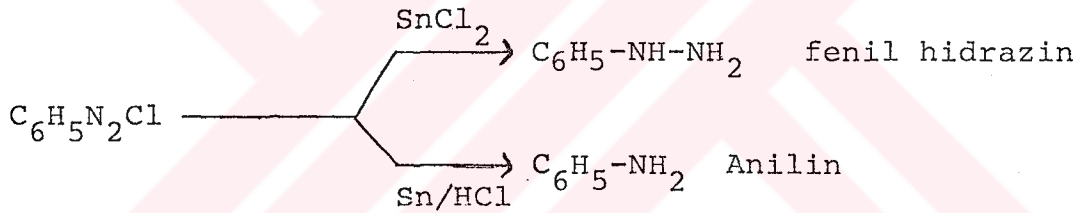
a) Azot gazı çıkışıyla meydana gelen tepkimeler: Diazonyum bileşikleri soğukta kararlıdır, ısıtıldıklarında azot ayrılır ve aromatik halkada bir oktet açığı meydana gelir, ortamda bulunan bir nükleofil buraya kolaylıkla bağlanabilir.





b) Diazonyum tuzlarından azotun ayrılmadığı tepkimeler

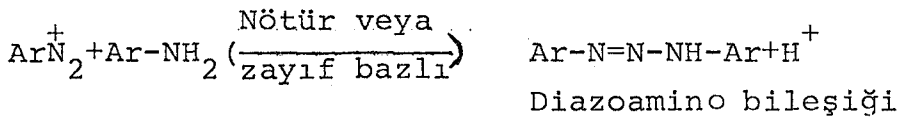
Böyle tepkimeler indirgenme tepkimeleridir. İndirgenme şartlarına bağlı olarak hidrazin veya anilin türevlerine dönüşür.



c) Kenetlenme tepkimeleri (daha sonra açıklanacak)

d) Diazoamino bileşikleri oluşturma

Aromatik aminler nötr yada zayıf bazlı ortamda diazonyum tuzu ile aromatik halka üzerinden değil, amin azotu üzerinden kenetlenir. Böylece diazoamino bileşikleri meydana gelir.



### 1.5. Aromatik Azo Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri

Azo bileşiklerinin ilk sentezlenen üyesi azobenzendir ve Mitscherlich tarafından nitrobenzen , alkollü potasyum hidroksit ile etkileştirilerek , diazonyum tuzları keşfe-

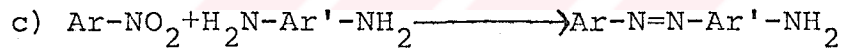
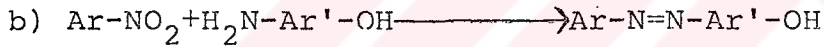
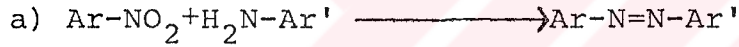
dilmeden çeyrek yüzyıl kadar önce elde edilmiştir.

Nitrobenzenin asitli ve bazık ortamda indirgenmesi farklı ürünler meydana getirmektedir. Nitrobenzenin asitli ortamda indirgenmesi ile nitrozobenzen, fenil hidroksil amin ve anilin oluşur. Bazlı ortamda indirgenmesiyle azoksibenzen, azobenzen ve hidrazobenzen oluşur(Tüzün,1978).

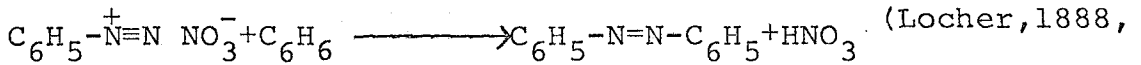
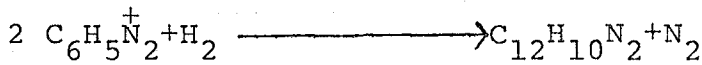


İndirgen olarak sodyum amalgam, alüminyum sodyum hidrür, sodyum sülfür, d-glikoz kullanılabilir(Mitscherlich,1834).

Marthynoff, aromatik nitro ve aromatik amin bileşiklerinden azobenzen türevlerini sodyum hidroksit içindeki aromatik amin ile nitrobenzeni, 170-200°C de etkileştirerek iyi bir verimle elde etmiştir.

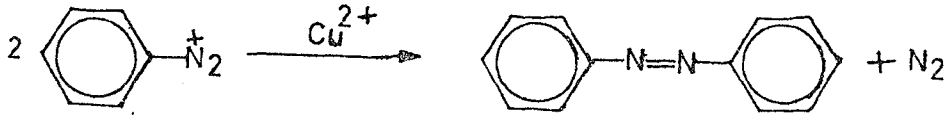


Bazı indirgeyici şartlarda ise diazonyum tuzları beklenen hidrazin türevlerine dönüşmemekte, aksine azobenzen türevlerine dönüşmektedir.

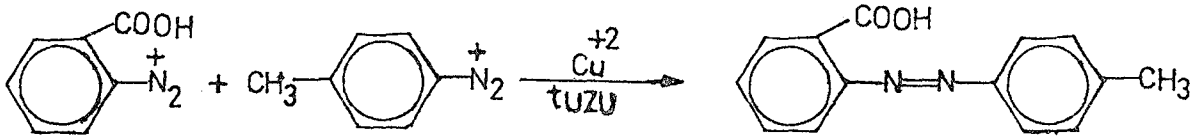


Griess, 1876).

Bakır tuzları ile katalizli diazonyum tuzlarından azobenzen sentezi için çok fazla çalışılmıştır. Bogoslowskii, 0°C civarında soğutulmuş diazonyum tuzu ile bakır tuzlarını etkileştirerek, iyi verimle simetrik azobenzen türevlerini elde etmiştir.

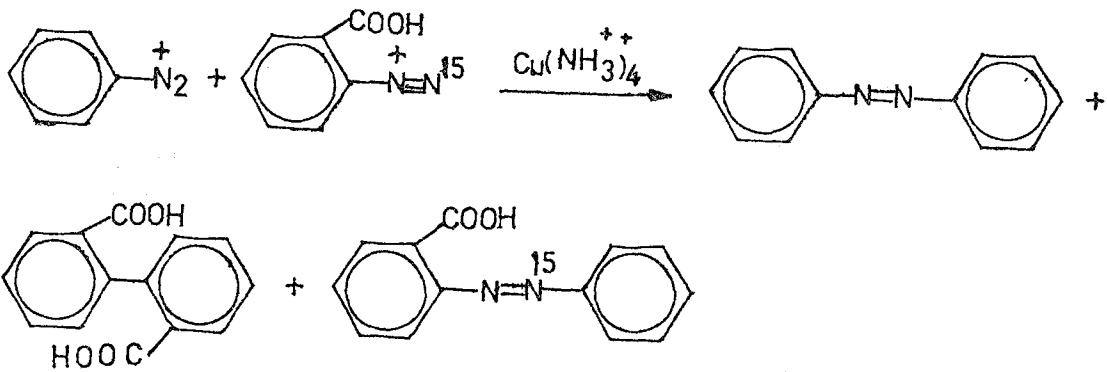


Elektronik etkisi farklı iki sübtitüent taşıyan, iki farklı diazonyum tuzu ile simetrik olmayan azo bileşikleri oluşur.



4-Metil azobenzen-2'-  
karboksilik asit.

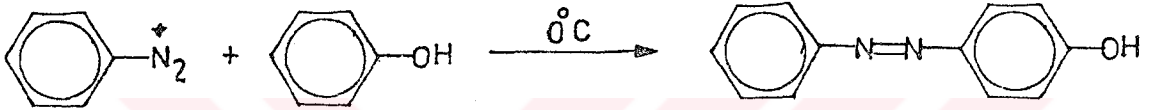
Böyle simetrik olmayan azo bileşiklerinin mekanizması, Holf tarafından çalışılmış ve benzen diazonyum tuzu ile (B-N<sup>15</sup> diazo) benzoik asit arasındaki tepkimeyi incelemiş ve aşağıdaki sonuç elde edilmiştir.



Çeşitli aminlerin oksidasyonu ile de azo bileşikleri elde etmek mümkündür. Yükseltgeyici olarak, hava,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , diğer peroksit bileşikleri kullanılabilir.

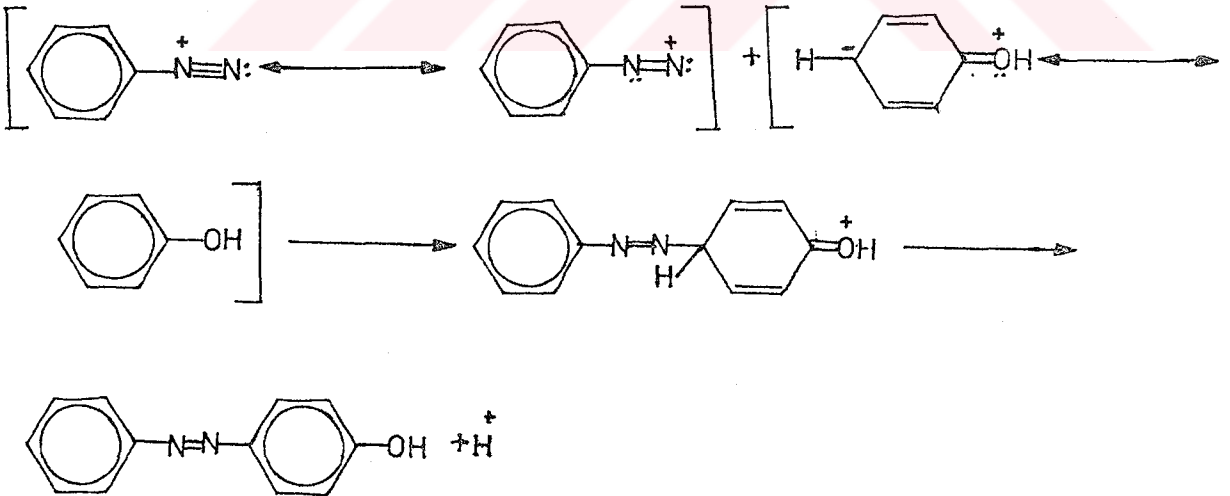
### 1.6. Aromatik Diazonyum Tuzlarının Kenetlenme Tepkimeleri:

Azobenzen türevlerinin sentezinde, en önemli yöntem kenetlenme tepkimeleridir. Bugün birçok azo boyar maddeleri bu yöntemle sentezlenmektedir. Bu yöntemde diazonyum tuzları, halkaya elektron verici sübstituentlerle etkinleştirilmiş aromatik halkaya azot kaybetmeden bağlanarak, azo bileşiklerini oluşturur. Buna kenetlenme tepkimesi (Coupling) denir. Oluşan aromatik azobileşikleri katı olduğundan süzülerek ayrılır.



p-hidroksiazobenzen.

Kenetlenme tepkimeleri nötr yada zayıf asitli çözeltilerde meydana gelir. Tepkimenin yürüyüşü aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Kenetlemeyi yapan diazonyum bileşiğinin aromatik halkası üzerinde, özellikle o- ve p- yerlerinde  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , halojen gibi

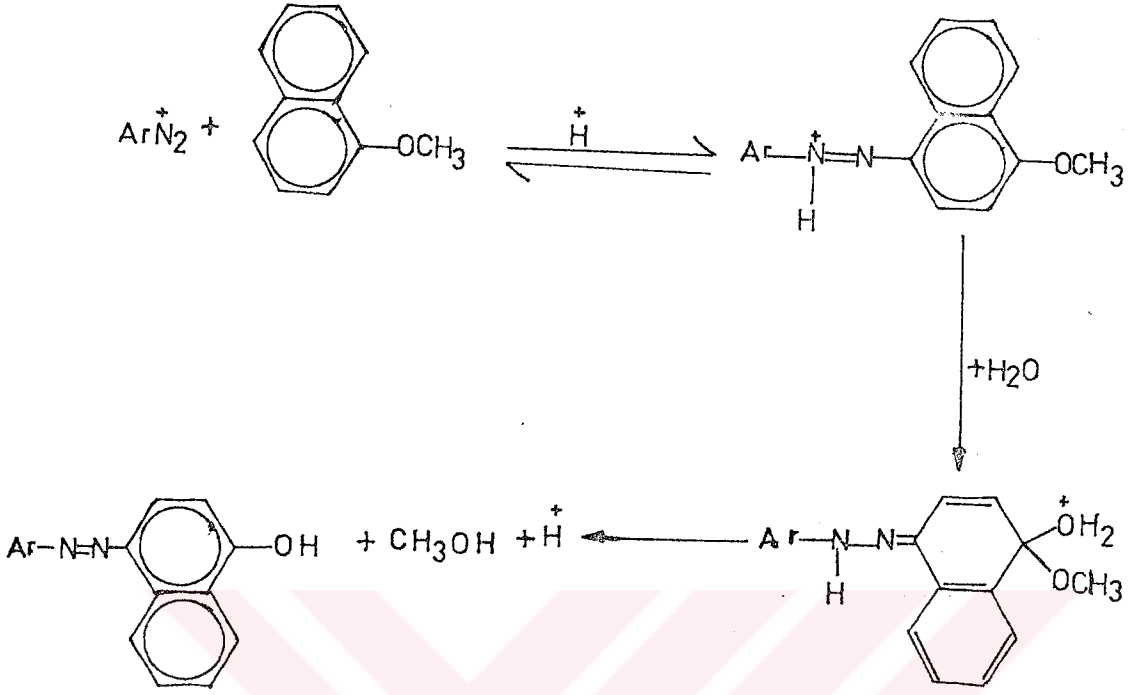
elektron çekici sübstitüentler varsa, aromatik halka pozitifleşmiş olacağından azot atomu üzerindeki elektronlar halka yanına doğru kaymış, bunun sonucu olarak en uçtaki azot atomu üzerinde daha kolaylıkla bir oktet deliği meydana gelmiş olur. Böyle bileşiklerin kenetleme gücü artmış olur. Öte yandan kenetlenen bileşikte aromatik halka üzerinde OH, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> gibi elektron verici gruplar varsa aromatik halka "negatifleşmiş" olacağından, pozitif bir grubun diazo bileşiğinin buraya bağlanması kolaylaşmış olur. Aromatik halkaya bağlı gruplar, elektron salıcı gruplar olduklarından diazonyum tuzu orto veya para yerlerinden bağlanır.

#### 1.7. Azo Kenetlemesinde o/p Oranı

Yukarıda açıklandığı gibi diazonyum bileşikleri, birinci sınıf sübstitüent taşıyan aktif aromatik hidrokarbonları o- ve p- pozisyonlarından kenetleyebilir, fakat o-ve-p ürünleri hiç bir zaman eşit miktarda oluşmaz. Bamberger, fenolün o-ve-p pozisyonunda kenetlenme oranını araştırmıştır. Bu iki izomeri su buharı damıtması ile ayırmış ve ana ürün olarak %98 oranında p- ürününün meydana geldiğini, o-izomerinin %1, %1 oranında da o-p disazo bileşiklerinin oluştuğunu bulmuştur (Bamberger, 1900).

Huguniwa ve Murakoshi, aromatik eterlerin kenetlenmesinin para pozisyonundan meydana geldiğini bulmuşlardır, ancak aromatik eterlerin kenetlenmesi asitli ortamdan oldukça fazla etkilenmektedir. Eter bağı asitli ortamda hidroliz olarak hidroksi bileşiğini dönüşür.

Aromatik primer, sekonder, tersiyer aminlerin, kenetlenme bileşiği olarak davranışı, fenolünkine çok benzer. Aynı konsantrasyonda tepkime hızı fenolünkine nazaran biraz daha yavaştır. Azot atomu üzerinde farklı tarafta alkil grubu bulunursa tepkime hızı primer, sekonder, tersiyer sırasında artar (Zollinger, 1961).



### 1.8. Azo Bileşiklerinin Işık Absorpsiyonu

Güneş ışığının bir kısmının bazı maddeler tarafından absorplanması, bu maddelerin insan gözüne renkli görünmesine sebep olur. Molekülün belli elektronlarının ışığı absorplaması ışık absorpsiyonu olarak bilinir. Bu tanım, sadece görünür bölge için değil, dalga boyu (100-400 nm) arasındaki Ultraviyole ve 1000 nm üzerindeki infrared bölgesi için de geçerlidir. Gerçek infrared absorpsiyonu, dalga boyu 2-20  $\mu$  arasındaki ışınları içerir. Infrared absorpsiyonu, atom ve grupların bağ titreşimini değiştirir.

Bir molekülün ışık enerjisini absorplaması sonucunda, belli elektronları uyarılmış duruma geçer. Temel ve uyarılmış durum arasındaki enerji farkı Einstein-Bohr kanunu ile verilir. Enerji farkı dalga boyu ile ters, frekansla doğru orantılıdır.

Uyarılmış duruma geçen elektronlar, uzun süre burada kalamazlar, diğer moleküllerle çarpışarak ve uzun dalga boylu ışınlar yayarak, fotokimyasal reaksiyonlarla temel duruma dönerler. Gaz



$$\Delta E = h\nu = h \frac{C}{\lambda}$$

h: Plank sabiti

C: Işık hızı

$\lambda$ : Absorplanan ışının dalga boyu

$\nu$ : Frekans

halindeki basit bir molekülün ışık absorpsiyon spektrumu, çeşitli geçişlere karşılık gelen keskin ve ayrı çizgiler halinde görünürler. Büyük moleküllerde aynı enerjiye karşılık gelen geçişlerin sayısı o kadar çok olmaktadır ki, geniş bant içinde tepecikler halindedirler. Bu genişleme moleküller arası etkileşmelerle artmaktadır.

Yukarıdaki eşikliğe göre, uzun dalga boylu ışının enerjisi, kısa dalga boylu ışının enerjisinden daha azdır. Absorplanan ışın, ultraviole bölgesinden yakın infrared bölgesine kadar değişirken, geçiş enerjisi de 300 kcal/mol'den, 30 kcal/mol'e kadar değişmektedir.

Ultraviole ve görünür bölge ışınlarının absorplanması sonucunda, molekülün oynak elektronları daha yüksek enerjili duruma çıkar, buna molekülün uyarılmış hali denir.

Doymuş hidrokarbonların  $\sigma$  bağındaki elektronların uyarılması oldukça güçtür. Bu bileşikler, 120 nm den daha kısa dalga boylu ışınları absorplarlar. N, O, Cl gibi hetero atomlu hidrokarbonların bağ yapmamış elektronlarının uyarılması daha kolaydır (110-130 nm). İzole ikili ve üçlü bağ içeren bileşiklerin  $\pi$  elektronlarının uyarılması, çok daha az enerji gerektirir (150-180nm). İki ve daha çok çift bağın konjuge olduğu bileşikler, 210 nm.nin üzerinde absorpsiyon yaparlar (Zollinger, 1961).

Boyar maddelerin yapısı hakkında ilk açıklama, 1868 yılından

daha önce Graebe ve Lieberman tarafından yapılmıştır. (Graebe, et.al.,1894). Daha sonra Witt; Graebe ve Lieberman'ın fikrini kabul etmiş ve boyar maddeyi şu şekilde tanımlamıştır. Boyar maddeler; doymamış grub olan kromofor ve çiftleşmemiş elektron içeren oksokromofor grublardan meydana gelir.Kromofor gruplar, konjuge sistemlerde absorpsiyon bandını daha uzun dalga boyuna kaydırır.

Konjuge çift bağılı sistemlerde, mezomeri ve renk arasındaki ilişki, Arnt,Ingold ve Pauling led Burry tarafından geliştirilmiştir(Burry,1935). Schwarzenbach çok uzun mezomeriye sahip sistemlerin, uzun dalga boyunda ışık absorpsiyonu yaptığını kanıtlamıştır.

Braude, P ve  $\pi$  elektronlarına sahip grupları oksokromofor ve kromofor gruplar olarak tanımlamışlardır(Braude,1949). Absorpsiyon spektrumu ve elektronik yapısı arasındaki ilişkiler fiziksel metodlar ile bulunmuştur. Bu ilişkiler yapı ve renk problemlerini çözmede kullanılmaktadır. Bu yüzden konu organik kimyacılaran çok fizikcilerin ve fizikokimyacıların olmuştur.

Bir molekülün absorpsiyon dalga sayısı, temel ve uyarılmış durumların iç enerjisi bilindiği zaman hesaplanabilir. Fakat bazı

matematiksel güçlükler vardır. Bu amaçla üç metod kullanılır. Valens bağ, molekül orbital ve serbest elektron metodları, kolayca uyarılabilen  $\pi$  elektronun oluşturduğu absorpsiyon spektrumlarının açıklanması ve hesaplanmasında başarılı olmuşlardır.

Gerçek boyar maddelere, molekül orbital ve serbest elektron metodları, azo boyalarına ise sadece molekül orbital metodu uygulanmıştır.

Maier ve arkadaşları, Jaffie ve Helbroner M.O.teorisi ile azobenzen ve aril azulenlerin ve konjüğe sistemlerin spektrumlarını amprik olarak buldukları başantılar yardımı ile değişik

bantların geçiş enerjisini tahmin etmişlerdir.

Bir bantı tam olarak karakterize etme önemlidir, bu yüzden dalga boyu ve frekansın yanında, molar absorpsiyon katsayısının ( $\xi$ ) da verilmesi gerekir.

Bir bileşige, oksokromofor ve kromofor grubun bağlanması veya ayrılması, dalga boyunda ve absorpsiyon yoğunluğunda az çok değişmeye yol açar. Bu değişmelere çeşitli adlar verilir.

Hipsokromik etki=daha kısa dalga boyuna kayma

Betakromik etki =daha uzun dalga boyuna kayma

Hiperkromik etki=Absorpsiyon yoğunluğunda artma

Hipokromik etki =Absorpsiyon yoğunluğunda azalma

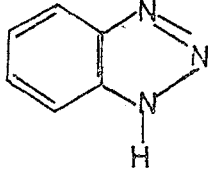
Bir absorpsiyon spektrumunun değişik bantlarının sınıflandırılması sırasında bazı özel terimler kullanılır. Burawoy Konjuge moleküllerin bütün  $\pi$  elektronlarının enerjisine karşılık gelen bantları K, tek bir kromofor grubun uyarılmasından meydana gelen zayıf bantları, R olarak adlandırmıştır. Braud da bu sınıflandırmayı halkalı  $\pi$  elektron sistemlerine uygulamıştır.

En yüksek dolu orbitalinden, en düşük boş orbitale elektronların geçişi  $\pi-\pi^x$ , atomik orbitalden uyarılmış ve  $\delta^x$  ve  $\pi^x$  molekül orbitallerine geçişleri  $n-\delta^x$  ve  $n-\pi^x$  olarak ifade etmiştir. Aromatik bileşiklerde ise, halkanın ışınla etkileşmesinden meydana gelen bantlar  $\theta-\theta^x$  geçişleri olarak adlandırılır (Burawoy, 1939).

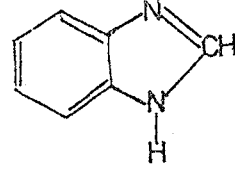
Uyarılmış ve temel durum arasındaki enerji farkından bir bantın frekans ve absorpsiyon yoğunluğu, daha önce verilen bağıntılar yardımı ile hesaplanabilir.

-N=N-, grubunun yapıya girmesi ile ayrı ayrı spektrum bantlarının kaybolması, azo bileşikleri için karakteristiktir. Trans stilben ( $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ ) gibi maddelerin en uzun dalga boyundaki absorpsiyon bantları etanolde ayrı ayrı görünürken, aynı çözücüde trans azobenzen ( $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ ), geniş bir bant vermekte-

dir. Benzotriazolde tek pik görülürken, benzimidazolde ayrı ayrı görülür.



Benzotriazol



Benzimidazol

Lewis ve Galvin bunun molekül içi etkileşmesinin enerji kaybetmesi ile bağlantılı olduğunu düşünmüşlersede, nedeni tam olarak bilinmemektedir.

Azometan'ın spektrumunda iki bant görülür. ( $\lambda_{\max}=342$  nm;  $109\xi = 1,16$ ) ve ( $\lambda_{\max}=222$  nm;  $109\xi = 1,3$ ) Karbonil türevleri gibi diğer hetero atom içeren çift bağılı bileşiklerle karşılaştırıldığında, bu bantlar  $n-\pi^*$  geçişleri olabilir. Fakat bu bantların daha uzun dalga boyuna kayması, azotun daha düşük etkin nükleer yükünün daha kolay uyarılabilmesidir. Azo bileşiklerinin spektrumlarının en ilginç yönü, görünür bölgede absorpsiyon yapmalarıdır.

Benzenin en uzun dalga boyundaki absorpsiyon bantı, sikloheksadienin absorpsiyon bantı ile aynı bölgededir. Bu sonuç bant pozisyonu ile konjuge sistemin uzunluğunun direk orantılı olmadığını göstermektedir. Bir bileşiğin temel hali çok kararlı ise, temel ve uyarılmış hal arasındaki enerji farkı daha büyük olmaktadır. Bu benzen ve sikloheksadien örneğinden açıkça görülmektedir. Benzen, sikloheksadiene göre, daha fazla konjugasyona sahip olmasına rağmen betakromik etki göstermemektedir. Ancak konjugasyon daha önce açıklandığı gibi bileşiklerin daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmasına sebep olur, bu M.O Teorisi ile 1.8.1.'deki gibi açıklanmaktadır (Zollinger, 1961).

Azobenzen ve benzer bileşikler ile ilgili ilk ışık absorpsiyonu Burawoy tarafından incelendi. Burawoy, azobenzen benzen ve stilben türevlerini inceledi. Bu konuda bir çok yayınlar

çıktı

Azobenzen türevlerine kadar birçok bileşiklerin ışık absorpsiyonlarının karşılaştırması çizelge 1.1 de verilmiştir.

Çizelge 1.1: Bazı bileşiklerin ışık absorpsiyonu

GRUP	$n-\pi^*$		$\pi-\pi^*$	
	$\lambda$ (nm) ( $\xi$ )		$\lambda$ (nm) ( $\xi$ )	
$C_6H_6$			258	230
$C_6H_5$			201	6900
$C_6H_5-C_6H_5$			282	450
			244	1200
trans			307	28300
$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$			295	29000
cis			280	10450
			224	24400
$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$	366 (3.4)		314	10000
			266	14600
$C_6H_5-N=N-CH_3$	403	87	260	7800
trans	443	510	319	22000
$C_6H_5-N=N-C_6H_5$				
cis	432	1512	280	5260
$C_6H_5-\overset{H}{N}=N-C_6H_5$ (trans)	300	24000	349	29000
(+)				
$C_6H_5-N=N-C_6H_4-OC_2H_5$	432	2400	349	22600
Trans	(3)	(3)	410	30400
$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$				
cis	460	4300	362	12000
$O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	(3)	(3)	480	33000

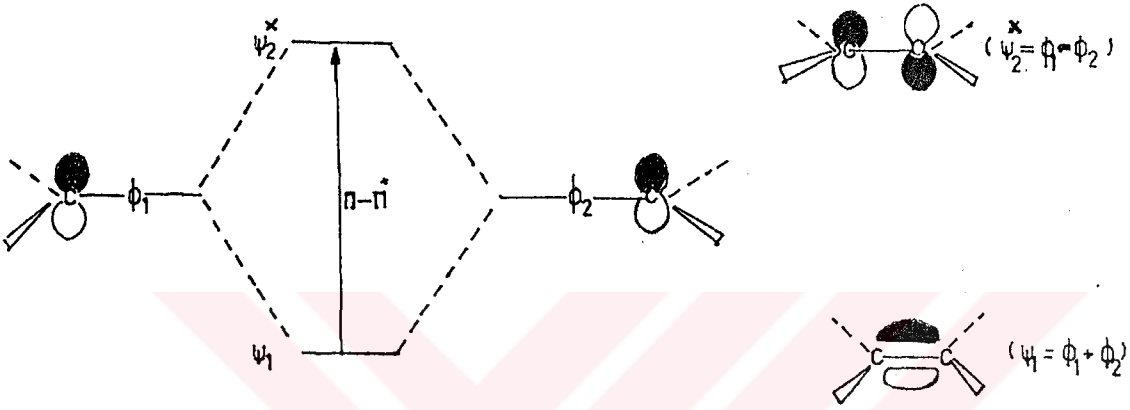
$3-\pi-\pi^*$  bantı tarafından kapatılmakta

-CH= grubunun -N= grubu ile yer değiştirmesinin betakromik etki gösterdiği izelge 1.1.'in incelenmesinden açıkça gorulmektedir. Kuhn tarafından incelenen polimetin boyalarındaki daha uzun dalga boyuna kayma, azot atomununun daha büyük elekt-ron affinitesine sahip olmasındandır (Kuhn,1950,1955). İkinci azot atomununun da girmesi aynı yönde etki yapmaktadır. Bu sonuç izelge 1.1.'den açıkça gorulmektedir. Dalga boyu, daha uzun dalga boyuna kayarken, molar absorpsiyon katsayısı da artmaktadır. N-benzilidin anilin ( $C_6H_5-CH=N-C_6H_5$ ), fenil azo-  
metan ( $C_6H_5-N=N-CH_3$ ) ve azobenzendeki azot atomunun p elektron-  
ları  $n-\pi^*$  geçişi kabul edilen,360-450 nm arasında zayıf absorp-  
siyon bantları gösterirler (Ptatt,1951)

Azobenzen türevlerinin, P-pozisyonuna bir oksokromofor grubun girmesi ile  $n-\pi^*$  bantları kısmen veya tamamen  $\pi-\pi^*$  bantının hiper ve betakromik etkisi tarafından kapatılır. Bu N.N-dimetil, P-(fenilazo) anilin ve N.N-dimetil P-(P-Nitro fenil azo) ani-  
linde gorulr. Bu bileşiklerde  $\pi-\pi^*$  bantları, görünür bölgeye kaymıştır. Bu sonuç genellikle molar absorpsiyon katsayısı büyük olan bileşiklerde gorulr. Fakat azobenzenin görünen ren-  
gi  $n-\pi^*$  geçişi sonucudur (Zollinger,1961).

### 1.8.1. Konjugasyonun dalga boyuna etkisi

Konjugasyonun artması ile absorpsiyon dalga boyunda bir artma olur,ve bu betakromik etki olarak adlandırılır. Bunun nedeni M.O. teorisi ile şu şekilde açıklanır.Molekül Orbital(M.O.)teorisine göre, karbon atomlarının her birindeki atomik P orbitalleri,  $\pi$  moleküler orbitalleri oluşturmak üzere birleşirler. Örneğin, etilenin iki tane atomik P orbitali ( $\phi_1$  ve  $\phi_2$ ) vardır. Bu orbitallerin lineer birleşmesi ile iki tane molekül orbitali ( $\psi_1$  ve  $\psi_2$ ) oluşur. Bağ orbitali  $\psi_1$ ,iki p orbitalinin dalga fonksiyonunun eklenmesinden oluşurken, antibağ orbitali  $\psi_2^*$  iki dalga fonksiyonun çıkarılmasından meydana gelir. Yeni bağ orbitali ( $\psi_1$ ) atomik P orbitallerinin her ikisinden de daha düşük enerjiye, antibağ orbitali ( $\psi_2^*$ ) ise, daha yüksek enerjiye sahiptir.

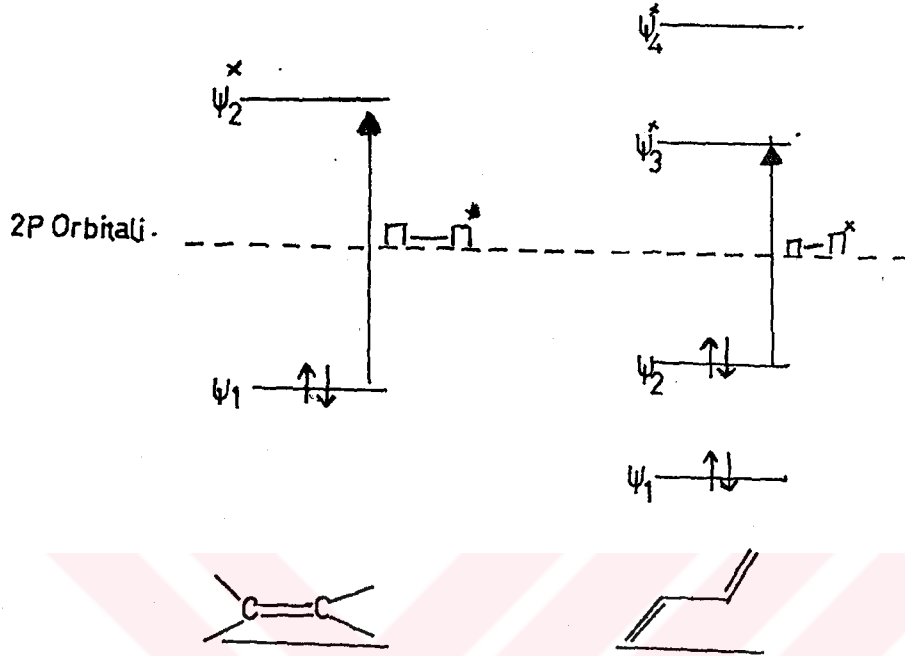


Şekilden anlaşılacağı gibi iki atomik orbitalden, iki tane, molekül orbitali meydana gelir. Atomik orbitallerin her birinde birer tane olmak üzere toplam iki elektron vardır. Birleşme sonucunda meydana gelen yeni molekül orbitalinde de iki elektron bulunacaktır. Bu elektronlar enerjisi düşük olan orbitale ( $\psi_1$ ) girecektir. Bu durumda elektronik geçiş  $\psi_1 \longrightarrow \psi_2^*$  'ye olur.

Bu örnekten hareket ederek 1.3 butadieni düşünelim.

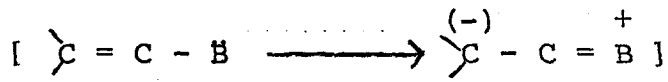
1.3-Butadien  $4\pi$  elektronu taşıdığından, dört tane atomik orbitale sahiptir. Bu atomik orbitaller dört tane molekül orbitali meydana getirir. Bu şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.

1.3-Butadienin en düşük enerjili geçişi olan  $\psi_2 \longrightarrow \psi_3^*$ , etilenin  $\psi_1 \longrightarrow \psi_2^*$  geçişinden daha düşüktür.



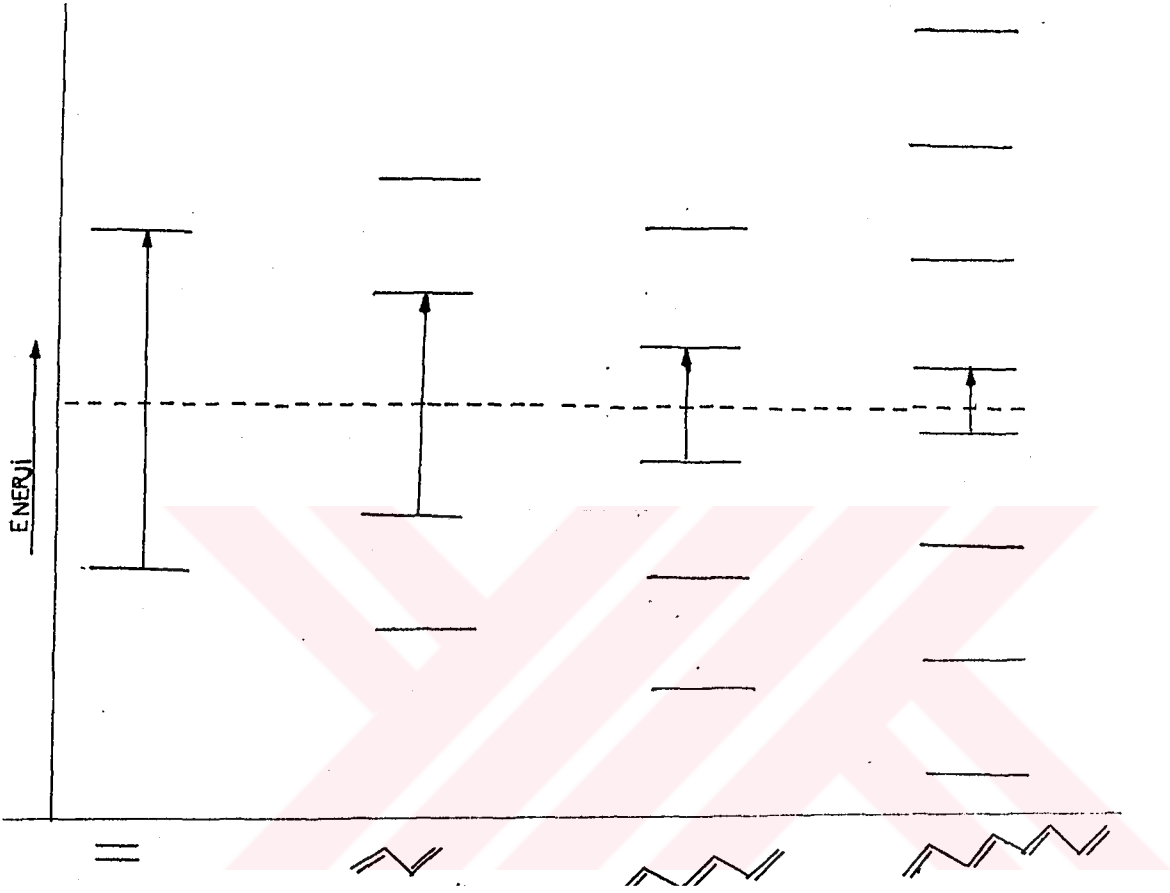
Bu genel bir sonuçtur. Konjugasyona giren P orbitallerinin sayısı arttıkça en yüksek dolu bağ orbitalinden (HOMO), en düşük antibağ orbitaline (LUMO) olan geçişin enerjisi düşer. Bu sonuç aşağıda şematik olarak verilmiştir.

Bir çok oksokromofor grub betakromik etki gösterir. Oksokromofor gruplar üzerinde ortaklaşmamış elektron içerdiğinden, bu elektronlar çift bağla rezonansa girerek betakromik etki göstermektedir.



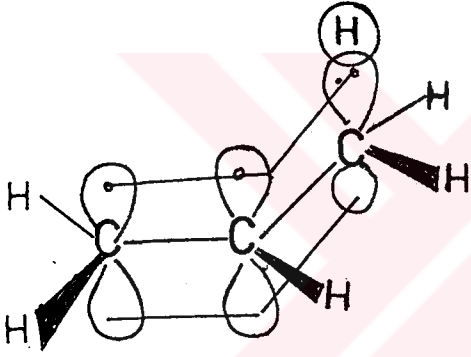
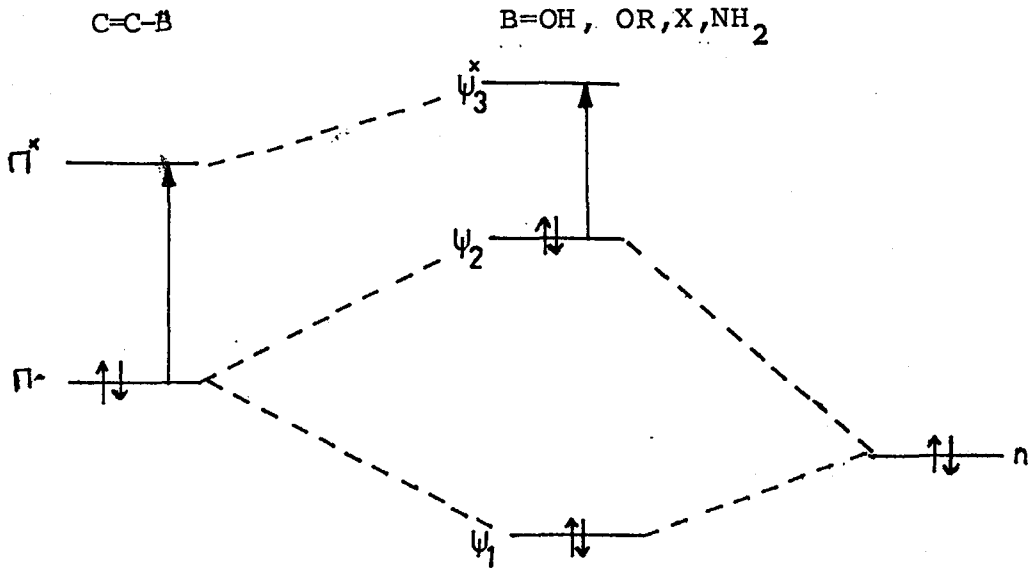
Görüldüğü gibi ortaklaşmamış elektronlar  $\pi$  sisteminin bir bölümü olmakta ve ekstra bir orbital ile konjugasyonun uzunluğunu artırmaktadır.



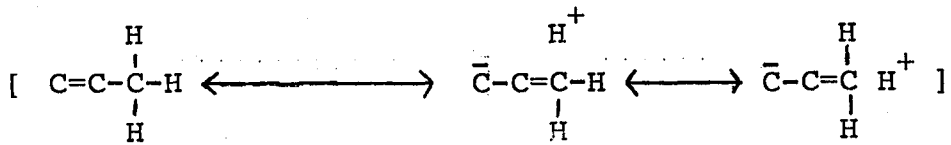


Yeni sistemde en yüksek dolu orbitalden ( $\Psi_2$ ), antibağ orbita-  
line ( $\Psi_3^x$ ) geçişin enerjisi, oksokromofor grubun bulunmadığı  
sistemlerdeki  $\pi-\pi^x$  geçişinden daha düşüktür.

Metil grupları da betakromik etki göstermektedir. Ancak metil  
grupları ortaklaşmamış elektronlara sahip değildir. Etkileş-  
menin  $\pi$  sistemi ile C-H bağındaki elektronların örtüşmesi  
sonucu meydana geldiği düşünülür.



Bu tip etkileşim hiper konjugasyon olarak adlandırılır. Aşağıdaki şekilde gösterilir.



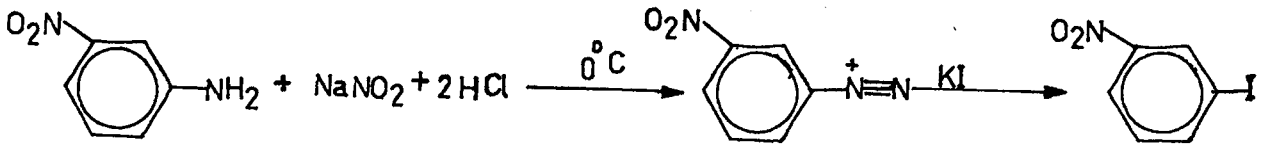
(Pavla, etal, 1979).

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. m-iyotanilin Sentezi

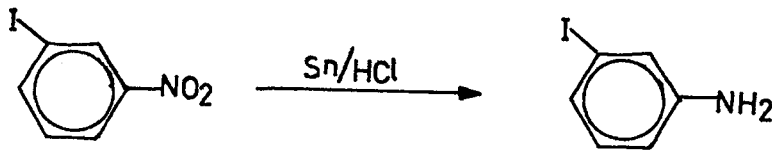
Bunun için önce m-iyot nitrobenzen sentezlenmiştir.

#### 2.1.1. m-iyot nitrobenzen



12 g.m-nitroanilin alınır. Buna 10.4 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tin 70 ml sudaki çözeltilisi ilave edilir. Çözelti  $0^\circ\text{C}$  ye kadar soğutulur. Buna 6.0 g sodyum nitritin 24 ml sudaki çözeltilisi, sıcaklık  $5^\circ\text{C}$  yi geçmeyecek şekilde ilave edilir. Sodyum nitritin tamamı katıldıktan sonra, sodyum nitritin yeterli gelip gelmediği potasyum iyodürlü nişasta kağıdı ile kontrol edilir. Sonra 18 g. KI'ün 54 ml sudaki çözeltilisi yavaş yavaş ilave edilir. 1 saat sonra oluşan ürün trompton süzülerek ayrılır. Bu ham ürün 5.0 g NaOH in, 20 ml sudaki çözeltilisine ilave edilir. İyice karıştırılır, bu sırada fenolik ürünler yok olur. m-iyot nitrobenzen yağ haline geçer. Bunu kristallendirmek için bir bağıtle karıştırılır. Oluşan ürün süzülerek ayrılır. Havada kurutulur. Ürün bir damıtma balonuna konarak vakumda damıtılır. KN:  $185^\circ\text{C}$  / 60 mm Hg Verim: 18 g (%83) (Vogel, 1966).

#### 2.1.2. m-iyotanilin (Sn/HCl indirgeme Yöntemi)



Yukarıda elde edilmiş olan m-iyot nitrobenzenden 25 g alınarak 500 ml'lik balona konur. Buna 22.4 g Sn rendesi ilave edilir. 50 ml derişik HCl, 7 ml'lik kısımlar halinde ilave edilir.

İlk 7 ml HCl ilave edildikten sonra biraz sallanır. Genelde tepkime kendiliğinden başlar. Eğer başlamazsa alttan hafifçe ısıtılarak tepkimenin başlaması sağlanır. Tepkime ekzotermik olduğundan bazen çok hızlanır. Bu durumda alttan soğuk su banyosu ile tepkimenin yavaşlaması sağlanır. Aynı şekilde geri kalan HCl'in tamamı katılır. Bir saat kadar su banyosunda ısıtıldıktan sonra soğutulur. Karışıma 32.5 g NaOH'in 62.5 ml sudaki çözeltisi ilave edilerek ortam bazik yapılır. Oluşan karışıma su buharı damıtması uygulanır. Süt görünüşlü destilat bittikten sonra, 100 ml daha destilat toplanarak damıtma bitirilir. Birleştirilen destilatlar sodyum klorür ile doyurulduktan sonra, iki defa eterle çekilir. Eterli faz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile kurutulur. Eter uçurulur. Ürün vakumda damıtılır. K.N:185-190°C/60 mm Hg, EN:32°C Verim:10g (%46) (Oskay, 1976).

## 2.2. p-iyotanilin

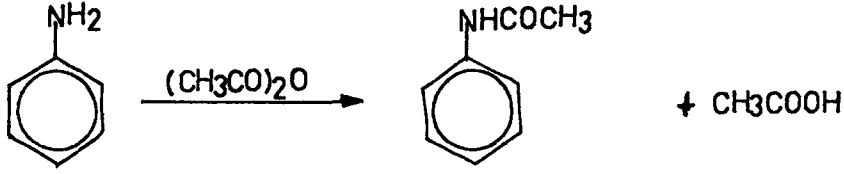


Bir behere anilin (9.2 g, 9.6 ml), 3.5 g.  $\text{NaHCO}_3$  konur. Bir parça buz katılarak, 12-15°C e kadar soğutulur. Karıştırılarak (6.3g) iyot parça parça katılır ve 20-30 dakika karıştırıldığında iyodun rengi tamamen gider ve tepkime tamamlanır. Ham ürün Buchner hunisinden süzülerek havada kurutulur. Ham ürün 20 ml petrol eterinde geri soğutucu altında çözülür. Çözelti bir behere aktarılır, tuz buz karışımında soğutularak kristallenir. Oluşan ürün süzülerek havada kurutulur. F.N:63°C Verim : 3.75 g (%68) (Erdik, 1978).

## 2.3. p-Bromanilin Sentezi

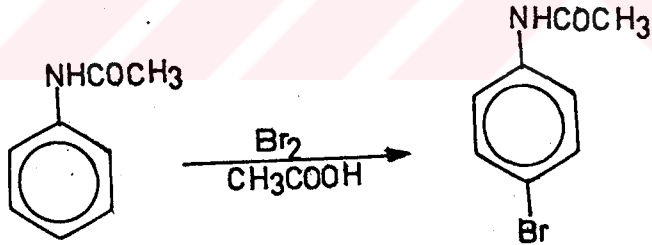
Bu amaçla önce p-Bromasetanilit sentezlenir.

## 2.3.1. Asetanilit



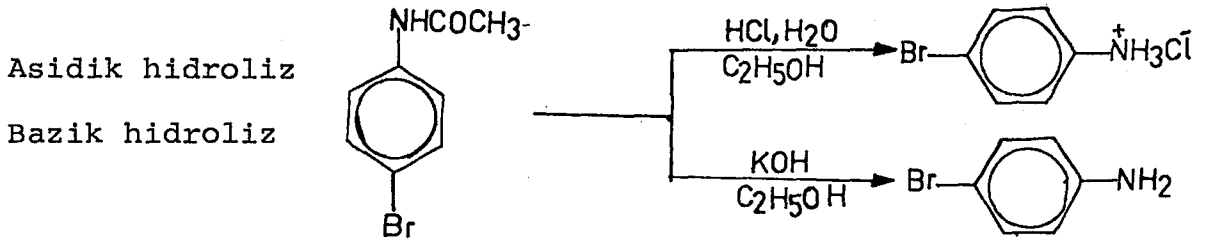
100 ml lik bir behere anilin (1.9 g, 2 ml, 260 mmol), 2 ml derişik HCl ve 50 ml su konur ve anilin çözüne kadar karıştırılır ve kırmalı süzgeç kağıdından süzülür. Oluşan anilin hidroklorür çözeltisine taze damıtılmış asetanhidrit (2.1 g, 2 ml, 20 mmol) katılır. Çözüne kadar karıştırılır ve hemen 3.2 g kristal Na asetatın, 10 ml sudaki çözeltisine dökülür. Hızla karıştırılarak buzda soğutulur. Asetanilit süzülür, suyla yıkanır ve süzgeç kağıdı üzerinde kurutulur. 2.4 g E.N:113°C Sudan (1 ml metilalkol katılmış) tekrar kristallendirilir. E.N:114°C Verim : 1.9 g (%79).

## 2.3.2. p-Bromasetanilit



50 ml lik balona asetanilit (1.35 g, 10 mmol) konarak, 5 ml buzlu asetik asitte çözülür. Diğer taraftan brom (2.9 g, 0.7 ml, 12 mmol) 2.5 ml buzlu asetik asitte çözülerek, damlatma hunisine konur. Bu da tepkime kabının üzerine yerleştirilir. Tepkime kabı buzda soğutulup karıştırılırken, brom damla damla ilave edilir. Bu sırada bir miktar tepkime ürünü kristallenip ayrılır. Tepkime kabında bromun biraz aşırısı olduğundan dolayı turuncu renklidir. Karıştırma 30 dakika sürer ve karışım 40 ml suya dökülür, kapta kalanlar da 10 ml suyla çalkanır ve buna katılır. Kristal çökelek süzülür. Soğuk suyla yıkanır, sulu metil veya etilalkolden kristallenebilir. E.N:167°C Verim 1.8g (%84)

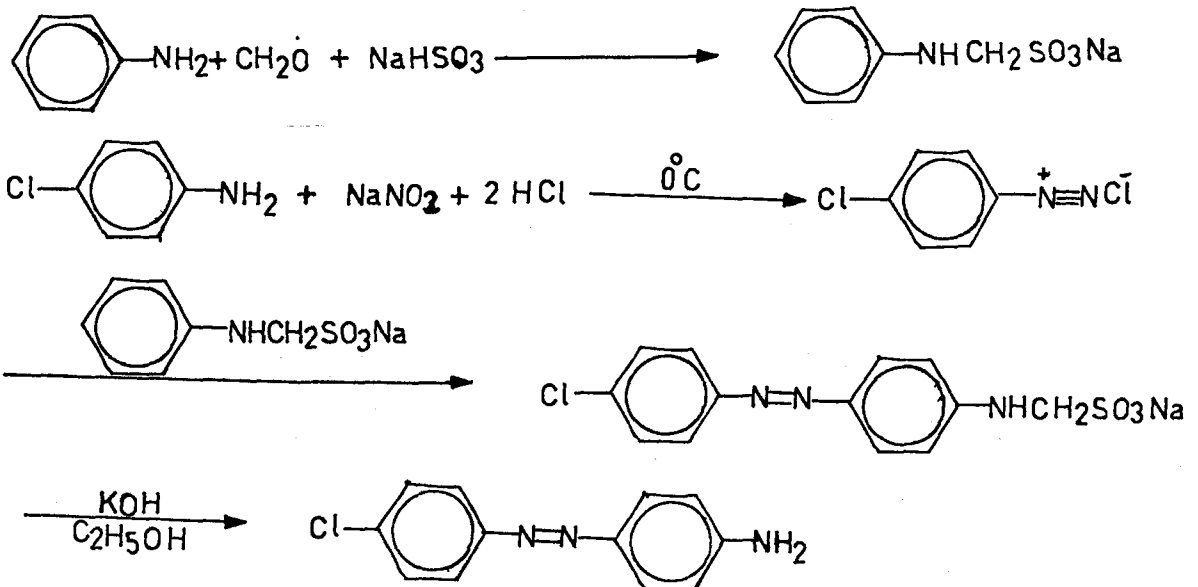
## 2.3.3. p-Bromanilin



p-Bromasetanilit (1,7 g, 8 mmol), 3 ml kaynar alkolde geri soğutucu altında çözülür. Geri soğutucunun tepesine bir damlatma hunisi yerleştirilir ve 2.2 ml derişik HCl damla damla katılır. 30-40 dakika daha veya bir damla çözelti su ile bulanıklık vermeyinceye kadar geri soğutucu altında kaynatılır. 15 ml su katılır. Bir eğik soğutucu takılarak karışım damıtılır. Damıtılan sıvıda etilalkol, etil asetat ve su vardır. Kalan çözelti, p-Bromanilin hidroklorür olup, 10 ml buzlu suya dökülür ve bazik olana kadar %5 lik NaOH çözeltisi katılır. p-Bromanilin yağ halinde ayrılır ve sonra katılaştır. Oluşan ham p-Bromanilin bol su ile yıkanır. Alkol-su karışımından tekrar kristallendirilir. EN:66 Verim:1.3 g (%94) (Erdik,1978).

## 2.4. Halojen Aminoazobenzen Türevlerinin Sentezi

## 2.4.1. 4'Klor-4-Amino azobenzen



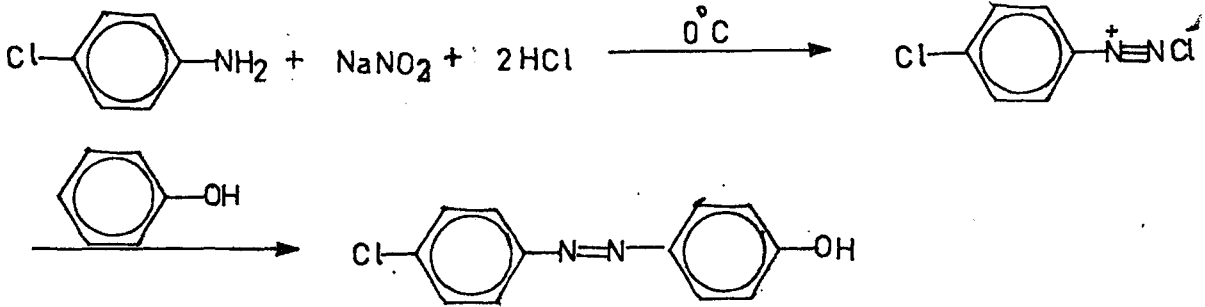
%40'lık 500 cm<sup>3</sup> NaHSO<sub>3</sub> çözeltisi, 23 cm<sup>3</sup> %30 luk formaldehit çözeltisi ile karıştırılır. Kısa bir süre karıştırıldıktan sonra buna 60°C de, 20 ml anilin katılır. 60°C de iki saat beledikten sonra berrak çözelti elde edilir. Bu çözelti soğutulunca katılaştır. Bunun üzerine 60°C de, 200 cm<sup>3</sup> su konarak seyreltilir ve berrak çözelti elde edilinceye kadar sallanır. Bu çözelti, 5°C ye kadar soğutulur. Diğer taraftan 27.56 g p-kloranilin alınır. Buna 40 ml derişik HCl ve 400 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O ilave edilir. Tuz-buz banyosunda 0°C ye soğutulmuş p-kloranilin tuzunun çözeltisine, %10 luk 14 g NaNO<sub>2</sub> çözeltisi damla damla ilave edilir. Bu sırada sıcaklık 5°C nin üstüne çıkmamalı ve oluşan çözelti berrak olmalı. Bu çözelti üzerine yukarıda hazırlanan çözeltiden 72 g NaHCO<sub>3</sub> çözülmesi ile hazırlanan çözelti, damla damla ilave edilir. 6 saat kadar beklenir ve 750 g NaCl katılarak oluşan azo bileşiği çöktürülür. Ham ürün tromptan süzülerek ayrılır. Alkollü KOH ile iki saat kaynatılarak hidroliz edilir ve HCl katılarak nötürleştirilir. Destilasyonla alkolün fazlası uzaklaştırılır. Bulanıklık görülünce destilasyona son verilir. Çözelti kendi halinde kristallendirmeye bırakılır. Süzülen kristaller etilalkolden tekrar kristallendirilir. E.N:146°C Verim: 28.0 g (%56) (Müller, 1965).

Diğer halojen aminoazobenzen türevleri de aynı yöntemle göre sentezlenmiştir.

	EN °C
2'-klor -4-aminoazobenzen	75°
3'-klor -4-aminoazobenzen	95°
3'-Brom -4-aminoazobenzen	98°
4'-Brom -4-aminoazobenzen	148°
3'-iyot -4-aminoazobenzen	96°
4'-iyot -4-aminoazobenzen	150°

## 2.5. Halojen Hidroksiazobenzen Türevlerinin Sentezi

### 2.5.1. 4'-Klor-4-hidroksiazobenzen



4'-klor-4-hidroksiazobenzen

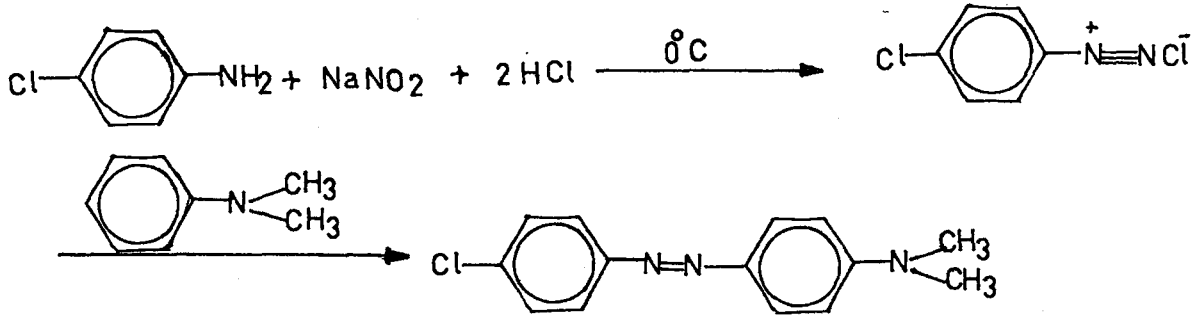
2.0 g p-kloranilin alınır. Üzerine, 4.0 cm<sup>3</sup> derişik HCl in 30 cm<sup>3</sup> sudaki çözeltisi ilave edilir. Karıştırılarak, p-klor anilin'in tamamen çözünmesi sağlanır. Tuz-buz banyosunda 0°C'ye kadar karıştırılarak soğutulur. 10.4 cm<sup>3</sup>, %10 luk sodyum nitrit çözeltisi damla damla ilave edilerek, 30 dakika da diazolama tamamlanır. 1.4 gram fenol, 20 cm<sup>3</sup> %20 lik CH<sub>3</sub>COONa çözeltisinde çözülür. Bu çözeltiye, 50 cm<sup>3</sup> su ilave edilir. Hazırlanmış olan çözelti, sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde diazonyum tuzuna katılır. 30 dakika sonra oluşan ham azobenzen süzülür. Havada kurutulur. Ligroinden kristallendirilir. E.N:153-154°C, Verim:2.24 g (%70) Müller,1965).

Diğer halojen hidroksiazobenzen türevleri de aynı şekilde elde edilmiştir.

	<u>E.N:°C</u>
3'-Klor-4-hidroksiazobenzen	137
2'-Klor-4-hidroksiazobenzen	104
4'-Brom-4-hidroksiazobenzen	160
3'-Brom-4-hidroksiazobenzen	136
2'-Brom-4-hidroksiazobenzen	98
4'-İyot-4-hidroksiazobenzen	170
3'-İyot-4-hidroksiazobenzen	128
2'-İyot-4-hidroksiazobenzen	76



## 2.6. Halojen Dimetilaminoazobenzen Türevlerinin Sentezi



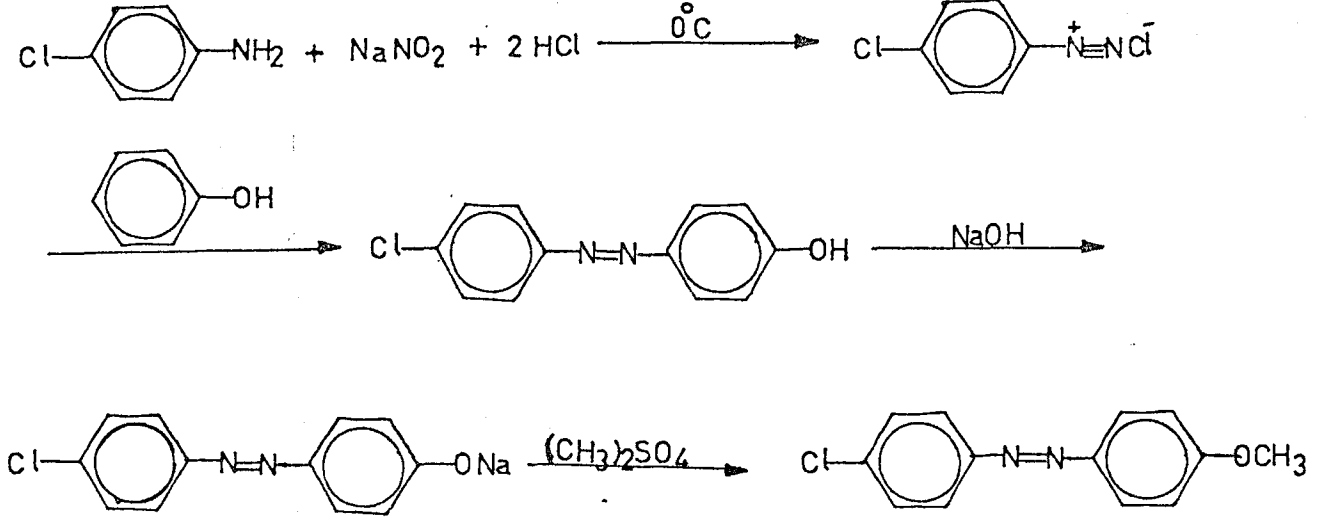
### 2.6.1. 4'-Klor-4-dimetilaminobenzen

1.0 g. p-kloranilin alınır, 2.0 ml derişik hidroklorik asitin çözeltisinde çözülür. Tuz-buz banyosunda  $0^\circ\text{C}$  ye kadar soğutulur, %10 luk 5.2 ml sodyum nitrit çözeltisi damla damla sıcaklık  $5^\circ\text{C}$  yi geçmeyecek şekilde katılır. 1.0 ml. N.N-dimetilanilin alınır ve 20 ml sodyum asetat tamponuna ilave edilir, hazırlanan bu çözelti yukarıda hazırlanan diazonyum çözeltisine katılır. İki saat kadar bekledikten sonra oluşan ham azo bileşiği tromptan süzülerek ayrılır. Etilalkol veya Etilalkol-su karışımından kristallendirilir. E.N:  $158^\circ\text{C}$  Verim: 1.0 g. (%54) (Yamamoto, 1971).

Diğer halojen N.N-dimetilaminoazobenzen türevleri aynı şekilde sentezlenmiştir.

	<u>E.N <math>^\circ\text{C}</math></u>
2'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	107
3'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	108
4'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	160
3'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	97
2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	103
4'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen	162
3'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen	112
2'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen	107-108

## 2.7. Halojen Metoksiazobenzen Türevlerinin Sentezi



4'-Klor-4-metoksiazobenzen

## 2.7.1. 4'-Klor-4-metoksiazobenzen

50 ml lik iki ağızlı bir balona bir geri soğutucu ve bir damlatma hunisi takılır. 1.0 gram 4'-klor-4-hidroksiazobenzen alınır, 2,5ml %10 luk NaOH çözeltisinde çözülür. Tuz-buz banyosunda karıştırılarak  $5^\circ\text{C}$  ye kadar soğutulur. Karıştırılarak 0.8 ml dimetilsülfat katılır ve 30 dakika su banyosunda ısıtılır. Balon soğutulularak oluşan metoksiazobenzen tromptan süzülerek ayrılır. Etil alkol veya etilalkolsu karışımından kristallendirilir. E.N:120-121 $^\circ\text{C}$  Verim:%70, (Oskay,1976).

Diğer metoksiazobenzenler aynı şekilde sentezlenmiştir.

	<u>E.N.:<math>^\circ\text{C}</math></u>
2'-Klor-4-metoksiazobenzen	61
3'-Klor-4-metoksiazobenzen	52
4'-Brom-4-metoksiazobenzen	148-149
3'-Brom-4-metoksiazobenzen	61
2'-Brom-4-metoksiazobenzen	70-71
4'-İyot-4-metoksiazobenzen	175
3'-İyot-4-metoksiazobenzen	86-87
2'-İyot-4-metoksiazobenzen	75

## 2.8. Ultraviöle Spektroskopisi

Elde ettiğimiz otuz altı tane halojen azobenzen türevlerinin ultraviöle spektrumları, HITACHI MODEL (100-60) spektrofotometresi ile alındı. Bu amaçla önce etil alkol saflaştırıldı. Bu işlemin nasıl yapıldığı Ek:A'da açıklanmıştır. Herbir maddenin etil alkolde,  $10^{-5}$ M çözeltileri hazırlandı, 1 cm kalınlığında kuvars küvetlerin birine  $10^{-5}$ M çözeltilerden, diğer küvete referans olarak etil alkol kondu ve 30 nm/dakika hız , 0.5 rangde, 200-600 nm arası tarandı. Bu spektrumlar vasıtası ile her maddenin etil alkoldeki,  $\lambda_{max}$ , değerleri bulundu.  $\xi$  değerleri ise Lambert Beer kanunundan faydalanılarak hesaplandı. Bu hesaplanmanın nasıl yapıldığı Ek.B'de açıklanmıştır.

## 2.9. Infrared Spektroskopisi

Elde ettiğimiz azo boyalarının infrared spektrumları, PYE UNICAM SP 1200 ve PERKIN ELMER 620 Grating Infrared spektrofotometreleri ile alındı. Elde ettiğimiz maddelerin doğruluğu bu spektrumlarla kontrol edildi. Başlangıç maddelerinin de IR spektrumları alındı.

Sıvı ürünlerin spektrumlarını almak için, NaCl diskleri kullanıldı. Sıvı numuneden bir damla NaCl diskinin birine damlatılıp, diğer NaCl diski üzerine yerleştirilir. Bu disk aletin özel bölümüne yerleştirilerek spektrumları alınmıştır.

Katı numunelerin infrared spektrumları ise, KBr diski hazırlanarak alındı. Bu amaçla KBr'e %1 oranında numuneden katıldı. Bu iyice toz edilerek, disk hazırlama aletine konuldu.  $10 \text{ ton/cm}^2$  basınç altında disk haline getirildi. Hazırlanan disk aletin özel bölümüne konarak infrared spektrumları alınmıştır.

## 2.10. Nükleer Mağnetik Rezonans Spektroskopisi

14 adet azo boyar maddesinin nmr spektrumları VARIAN T-60 NMR spektrometresi ile alındı. Çözücü olarak  $\text{CCl}_4$  ve  $\text{DCCl}_3$  kullanıldı. Elde edilen spektrumlardan aromatik halka ve fonksiyonel grub analizleri yapıldı.

### 3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Başlangıç Maddelerinin Sentez Sonuçları

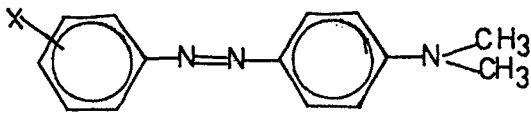
Elde ettiğimiz otuz dört tane halojen azobenzen türevlerini sentezleyebilmek için, önce halojen anilinler sentezlenmiştir. Laboratuvarında p-bromanilin, p-iyotanilin, m-iyot anilin ve o-iyotanilin daha önce bahsedilen yöntemlere göre sentezlenmiştir. Bulunan erime noktaları ile literatürde verilen erime noktaları çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1:Başlangıç maddelerinin sentez sonuçları

Maddenin Adı	Bulunan	Literatür
	EN °C	EN °C
m-iyotanilin	32	33
o-iyotanilin	59	60
p-iyotanilin	66	67
p-Bromanilin	65	66

Ayrıca p-kloranilin, m-kloranilin, o-kloranilin, o-bromanilin m-kloranilin, yeniden kristallendirilerek ve damıtılarak saflaştırılmıştır. Bu halojen anilinlerin IR spektrumları alınarak saflığı kontrol edilmiştir. Bu inceleme sonunda halojen anilinlerin kimyasal olarak saf olduğu görülmüştür.

#### 3.2.Halojen,p-Dimetilamino Azobenzen Türevlerinin Sentez Sonuçları



x=Cl, Br, I

p-Dimetilaminoazobenzen türevleri, daha önce anlatılan kenetlenme yöntemine göre sentezlenerek, alkol ve alkol-su karışımından kristallendirildi. Daha önceki yayınlarda bu maddeleri

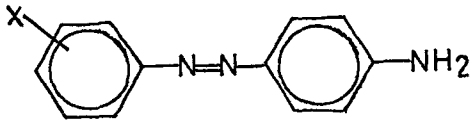
sentezlerken oluşan ham azobenzen türevi benzende çözülmüş, alümina kolonundan geçirerek, tekrar benzenden kristallendirmişlerdir. (Yamamoto , 1971).

Fakat, biz deneylerimizde buna gerek olmadığını ve maddelerimizin benzenden kristallenmediğini gördük. Bu yüzden, alkol ve alkol-su karışımından kristallendirdik. Elde ettiğimiz sonuçlar çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2:p-Dimetilaminoazobenzen Türevleri

Maddenin Adı	Bulunan EN <sup>o</sup> C	Literatür EN <sup>o</sup> C
2'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	107	108-109
3'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	108	109-110
4'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	158	158-159
2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	103	-
4'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	160	154
2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	107-108	-
3'-iyot-4-dimetilaminoazobenzen	112	110-111
4'-iyot-4-dimetilaminoazobenzen	162	-

### 3.3. Aminoazobenzen Türevlerinin Sentez Sonuçları

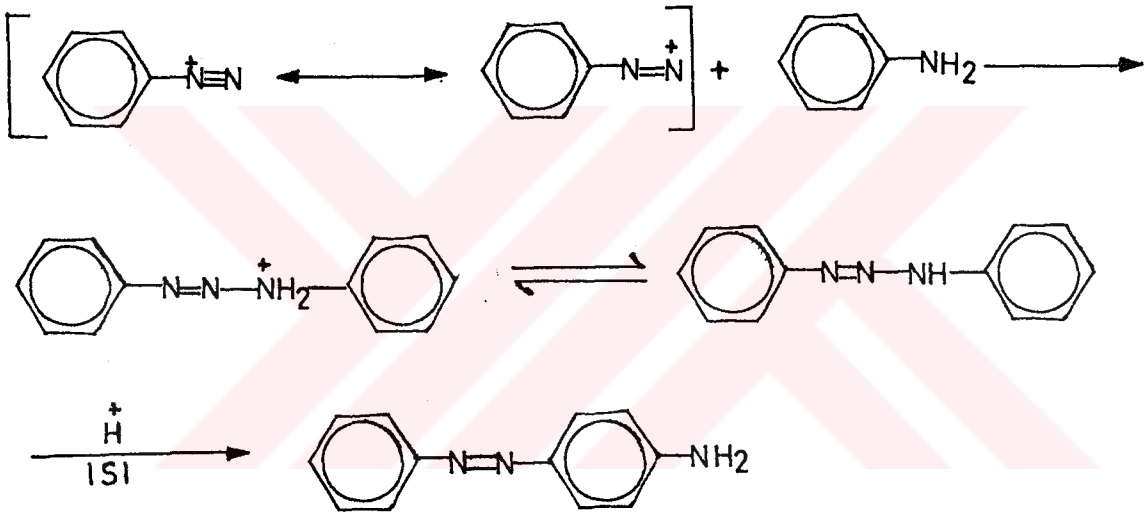


X=Cl, Br, I

Bu tür bileşikleri sentezlemek için, dolaylı bir yol izlenmiştir. Öncelikle amino grubu korundu. Daha önce birçok yayınlarda, aminoazobenzen sentezlemek için dolaylı yol izlenmesi gerektiği bahsedilmiş ve amino grubu NaHSO<sub>3</sub> ve formaldehit ile reaksiyona sokularak korunmuştur. Oluşan bu bileşik diazonyum tuzuna katılarak kenetlenmiştir. Elde edilen azo boyar madde-  
sindeki koruyucu grubun uzaklaştırılması lazımdır. Bu amaçla

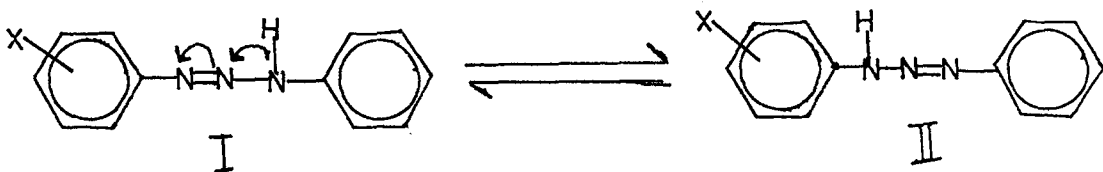
asitli veya bazik ortamda hidroliz yapılır (Müller, 1965)

Daha önce bahsedildiği gibi anilin, diazonyum tuzu ile halka üzerinden kenetlenmemekte, aksine anilin azotu üzerinden kenetlenmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğu, halkanın o-ve p- pozisyonundan daha fazladır.



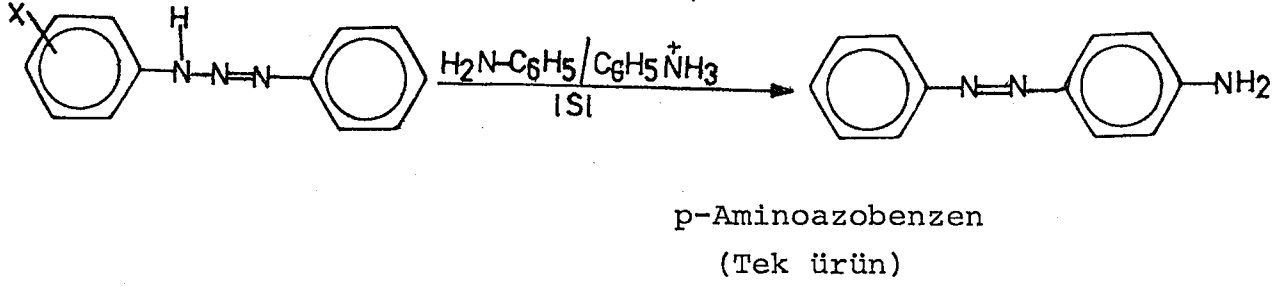
p-aminoazobenzen

Her ne kadar oluşan diazoaminobenzen asitli ortamda ısıtılınca p-aminoazobenzene dönüşürse, bu yöntemle disüstitüe azobenzen türevlerinin sentezi mümkün değildir. Bu yolla halojen aminoazobenzen sentezlemek için yapılan deneylerde sadece p-aminoazobenzen elde edilmiştir.



x=Cl, Br, I.

II.Yapı daha kararlı olduğundan asitli ortamda ısıtıldığı zaman sadece benzen diazonyum tuzu oluşmaktadır. Bu benzen diazonyum tuzu ortamdaki anilin ile p-aminoazobenzen vermektedir.



Zayıf asitli ortamda diazonyum tuzu, anilin ile halka üzerinden kenetlenme reaksiyonu verir. Fakat bu yöntemde PH'ın çok iyi ayarlanmış olması gerekir. Ortamın PH'ı nötrölüğe yakın olmamalı. Bunların yapılması biraz zor olduğundan yaptığımız deney sonucunda direk aminoazobenzen türevlerini elde edemedik. Zira birden fazla ürün oluşmakta ve verim çok düşük olmaktadır.

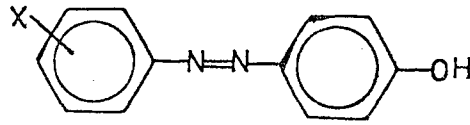
Yukarıda yapılan açıklamalardan dolayı, p-aminoazobenzen türevleri sentezlenirken, amino grubu korunmuştur. Amino grubu korunarak sentezlenen p-aminoazobenzen türevleri çizelge 3.3 de verilmiştir.

Çizelge 3.3: Aminoazobenzen türevleri

Maddenin Adı	Bulunan E.N.: C	Literatür E.N.: C
2'-Klor-4-aminoazobenzen	75	76-77
3'-Klor-4-aminoazobenzen	95	96
4'-Klor-4-aminoazobenzen	146	147-148
3'-Brom-4-aminoazobenzen	98	
4'-Brom-4-aminoazobenzen	148	-
3'-İyot-4-aminoazobenzen	103	
4'-İyot-4-aminoazobenzen	150	

p-Aminoazobenzen türevlerinin 3 tanesinin literatürde fiziksel sabitleri bulunmaktadır. Aynı yöntemle göre sentezlenen diğer p-aminoazobenzen türevlerinin fiziksel sabitleri bulunmamaktadır. Bu maddelerin IR ve NMR spektrumları şekil 3.4,3.5, 3.11, 3.12' de verilmiştir. Bu spektrumların incelenmesinden önerilen yapıların doğruluğu görülür.

#### 3.4. p-Hidroksiazobenzen Türevlerinin Sentez Sonuçları



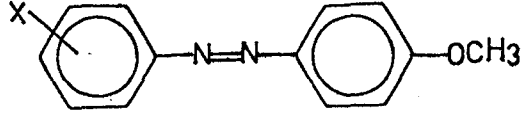
Halojen, 4-hidroksiazobenzen türevleri daha önce sentezi verilen yöntemle göre sentezlenerek ligroinden kristallendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 3.4'de verilmiştir. p-Hidroksiazobenzen türevlerinden, 7 tanesinin literatürde fiziksel sabitleri bulunmaktadır. 2'-klor-4-hidroksiazobenzen hariç diğer p-hidroksiazobenzen türevlerinin elde edilen fiziksel sabitleri literatürde verilen fiziksel sabitlere uymaktadır. 2'-Klor-4-hidroksiazobenzen için daha yüksek bir E.N. elde edilmiştir. Bu maddenin IR spektrum sonucu çizelge 3.6'da verilmiştir. Bu sonuçlar 2'-Klor-4-hidroksiazobenzenin yapısına tamamen uymaktadır.

Çizelge 3.4:p-Hidroksiazobenzen Türevleri

Maddenin Adı	Bulunan E.N.: C	Literatür E.N.: C
2'-Klor-4-hidroksiazobenzen	107	97.5
3'-Klor-4-hidroksiazobenzen	137	135
4'-Klor-4-hidroksiazobenzen	153-154	154
2'-Brom-4-hidroksiazobenzen	97-98	98
3'-Brom-4-hidroksiazobenzen	136	136
4'-Brom-4-hidroksiazobenzen	160	162
2'-İyot-4-hidroksiazobenzen	76	-
3'-İyot-4-hidroksiazobenzen	128	-
4'-İyot-4-hidroksiazobenzen	169	172



## 3.5. p-Metoksiazobenzen Türevlerinin Sentez Sonuçları



4-Metoksiazobenzenler direk kenetlenme yolu ile sentezlenememiştir. Önce halojen benzen diazonyum tuzuna, anisolün asetik asitteki çözeltisi katılıp, bir gün soğukta bırakıldı. Fakat hiç kenetlenme olmadığı görüldü. Bunun nedeni, daha önce 1.6'-da açıklandığı gibi metil grubu oksijen üzerindeki elektronların halkaya salınmasını önlemektedir ve anisolün p-pozisyonunda elektron yoğunluğu azdır. Bu yüzden de kenetlenme olmamaktadır. Bu nedenle, 4-metoksiazobenzen türevlerini sentezlemek için şu yol takip edilmiştir. Önce halojen benzendiazonyum tuzu, fenol ile kenetlenme tepkimesine sokularak p-hidroksiazobenzenler elde edilmiştir. Bu p-hidroksiazobenzenler, dimetil sülfat ile metilleme tepkimesi sonucunda metoksiazobenzenler oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar çizelge 3.5'-de verilmiştir.

Çizelge 3.5:p-Metoksiazobenzen Türevleri

Maddenin Adı	Bulunan E.N.:°C	Literatür E.N.:°C
2'-Klor-4-metoksiazobenzen	61	-
3'-Klor-4-metoksiazobenzen	52	53
4'-Klor-4-metoksiazobenzen	120-121	121-122
2'-Brom-4-metoksiazobenzen	70-71	-
3'-Brom-4-metoksiazobenzen	61	62-63
4'-Brom-4-metoksiazobenzen	148-149	148-149
2'-İyot-4-metoksiazobenzen	81	-
3'-İyot-4-metoksiazobenzen	86-87	-
4'-İyot-4-metoksiazobenzen	175	

p-Metoksiazobenzen türevlerinden 4 tanesinin literatürde fiziksel sabitleri bulunmaktadır. Elde ettiğimiz sonuçlar bu fiziksel sabitlere uymaktadır. Diğer p-metoksiazobenzen türevlerinin

IR ve NMR sonuçları daha sonra verilmiştir. Bu spektrumlar önerilen yapıların doğru olduğunu göstermektedir.

### 3.6. Infrared Spektroskopisi Analizi

Diazonyum tuzları,  $2260-2300 \text{ cm}^{-1}$  arasında bir absorpsiyon bantı verir. Azobenzen türevlerinin  $-N=N-$  gerilmesi,  $1460-1550 \text{ cm}^{-1}$  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  $1420-1380 \text{ cm}^{-1}$  arasında da gözlenir.  $\text{Ar}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{N}}=1120-1150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{ArNH}_2$  bileşiklerinde C-N gerilmesi  $1330-1280 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{NH}_2$  grubunun N-H gerilme titreşimi  $3500-3300$  arasında gözlenir. Primer aminler  $3400-3300 \text{ cm}^{-1}$  de iki bant verir. Yüksek frekanstaki bant asimetric gerilme titreşimine, düşük frekanstaki ise simetrik gerilme titreşimine aittir (Havlık, 1983).

Fenolik bileşiklerin O-H gerilmesi, eğer hidrojen bağı yapmamışsa,  $3600-3650 \text{ cm}^{-1}$  arasında keskin bir pik olarak görülür. Hidrojen bağı yapmışsa,  $3400-3200 \text{ cm}^{-1}$  arasında geniş bir bant verir. C-O gerilmesi  $1220 \text{ cm}^{-1}$  civarında bulunur. Eterlerin C-O gerilmesi,  $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenir. Eğer C-O rezonansa girerse bu durumda absorpsiyon bantı daha yüksek frekansa kayar. Aril ve Vinil eterlerin C-O gerilmesi  $1250 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenir (Donald, etal, 1979).

Aromatik halka üzerinde sübstituentin durumuna göre parmak izi bölgesinde değişik bantlar gözlenir.

Mono sübstitüe halkalar:  $690 \text{ cm}^{-1}$  yakınlarında kuvvetli absorpsiyon verir. Eğer halka mono sübstitüe değilse bu bant kaybolur. II. kuvvetli bant  $750 \text{ cm}^{-1}$  yakınlarında görünür. Spektrum halojenli hidrokarbonlu çözücüde alınır,  $690 \text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon, kuvvetli  $-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{X}$  gerilmesi tarafından kapatılır.

Orto disübstitüe halkalar:  $750 \text{ cm}^{-1}$  civarında kuvvetli bir

bant verir.

Meta disübstitüe halkalar: Bu tür bileşikler  $690\text{ cm}^{-1}$  ve  $780\text{ cm}^{-1}$  de kuvvetli iki absorpsiyon bantı verir. Orta şiddetteki üçüncü bant ise,  $880\text{ cm}^{-1}$  yakınlarında gözlenir.

Para disübstitüe halkalar:  $850-800\text{ cm}^{-1}$  arasında kuvvetli bir bant görülür (Donald, 1979).

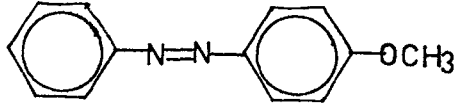
Sentezlenen azobenzen türevlerinin IR sonuçları çizelge 3.6 3.7,3.8,3.9 de verilmiştir.



Çizelge 3.6:Hidroksiazobenzenlerin IR Sonuçları

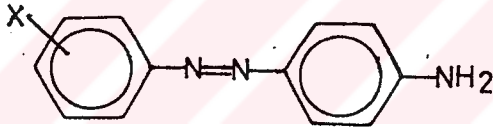
Sıra No	X	N=N	C-N=	OH	Para Disübstitüe	Meta Disübstitüe	Orto Disübstitüe
1	2'-Cl	1380	1145	3200	840	-	760
2	3'-Cl	1390	1150	3000-3300	835	670,780,870	-
3	4'-Cl	1380	1150	3200	840	-	-
4	2'-Br	1385	1148	3250	845	-	760
5	3'-Br	1405	1145	3000-3300	840	682,790,878	-
6	4'-Br	1380	1150	3250	830,840	-	-
7	2'-I	1380	1150	3300	840	-	750
8	3'-I	1395	1140	3000-3300	840	680,780,880	-
9	4'-I	1390	1140	3000-3500	840	-	-

Çizelge 3.7: Metoksiazobenzenlerin IR Sonuçları



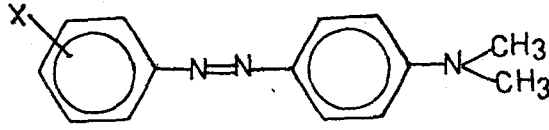
Sıra No	X	N=N	C-N=	C-O	Para disüstitüe	Meta disüstitüe	Orto disüstitüe
10	2'-Cl	1420	1150	1265	850	-	760
11	3'-Cl	1410	1140	1250	840	685,775,895	-
12	4'-Cl	1400	1145	1250	845	-	-
13	2'-Br	1380	1145	1260	845	-	765
14	3'-Br	1405	1145	1250	845	675,775,880	-
15	4'-Br	1420	1145	1260	850	-	-
16	2'-I	1410	1140	1255	840	-	760
17	3'-I	1380	1150	1250	840	680,790,890	-
18	4'-I	1410	1140	1250	830,840	-	-

Çizelge 3.8: p-Aminoazobenzenlerin IR Sonuçları



Sıra No	X	N=N	C-N=	NH <sub>2</sub>	Para disüstitüe	Meta disüstitüe	Orto disüstitüe
19	H	1420	1145	3420,3325	840	-	-
20	2'-Cl	1420	1150	3460,3380	840	-	760
21	3'-Cl	1410	1150	3300,3400	845	685,795,885	-
22	4'-Cl	1400	1135	3350,3280	840	-	-
23	3'-Br	1400	1140	3280,3160	835	690,790,880	-
24	4'-Br	1400	1140	3300,3380	840	-	-
25	3'-I	1400	1150	3280,3370	840	690,790,885	-
26	4'-I	1410	1145	3280,3400	840	-	-

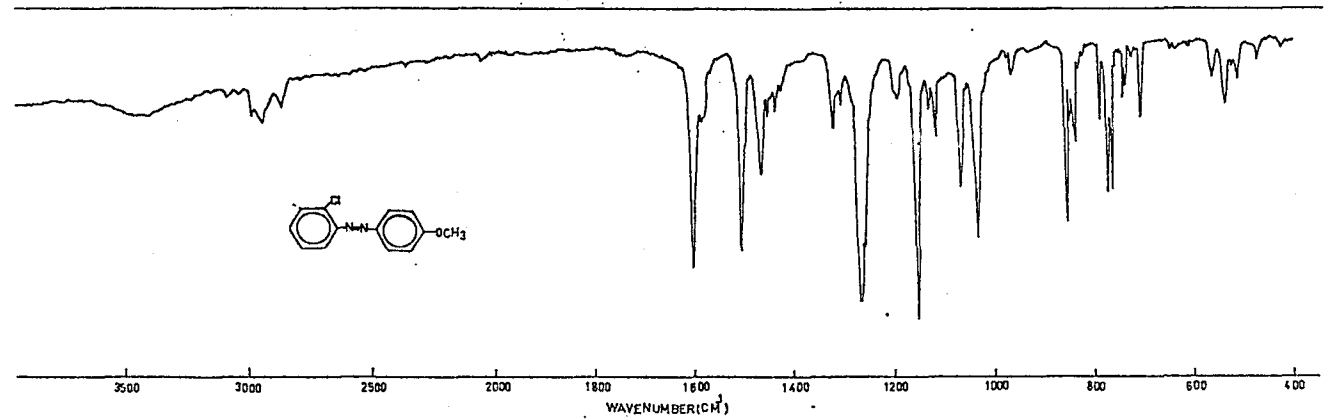
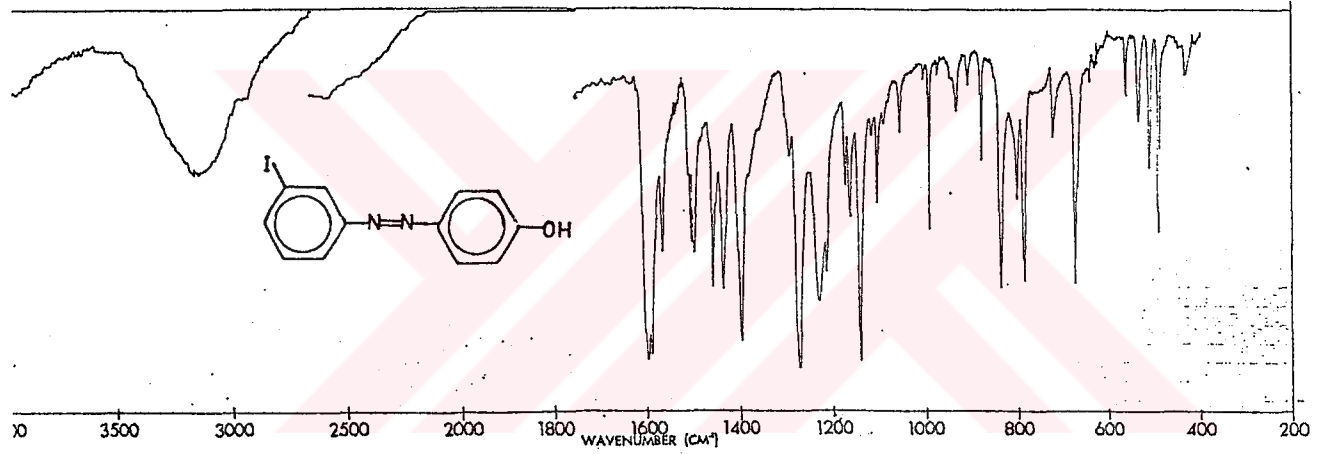
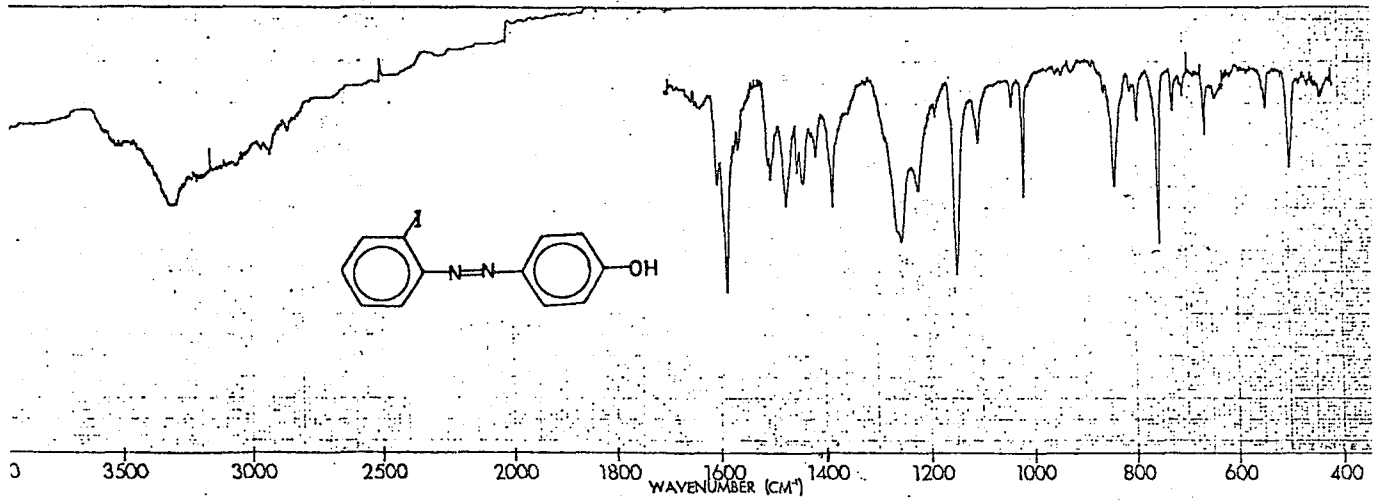
Çizelge 3.9:p-Dimetilaminoazobenzenlerin IR Sonuçları



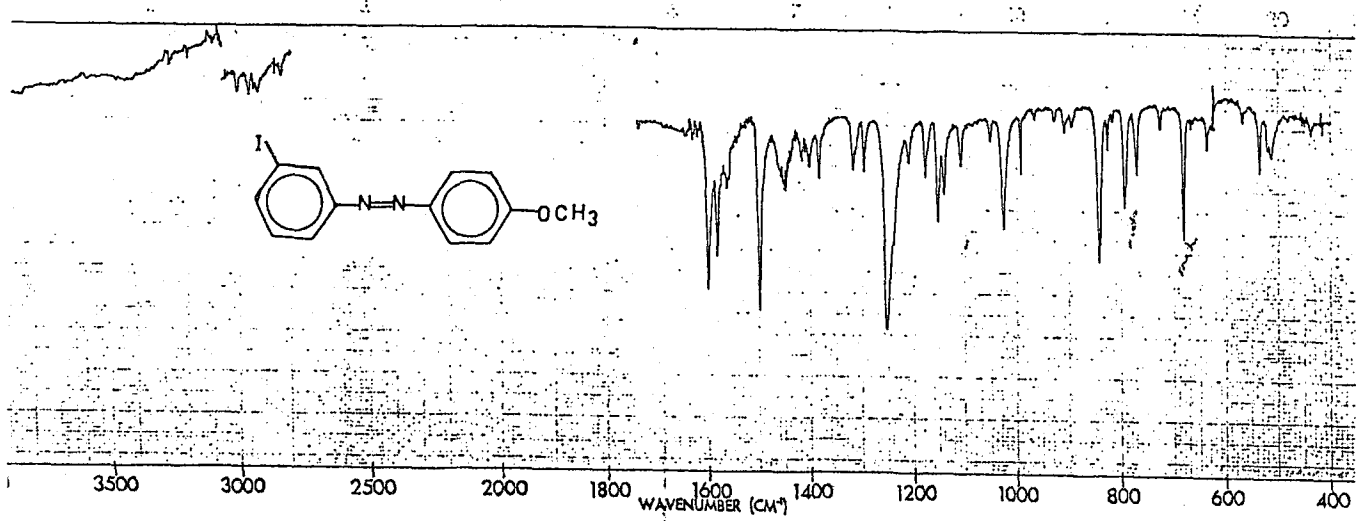
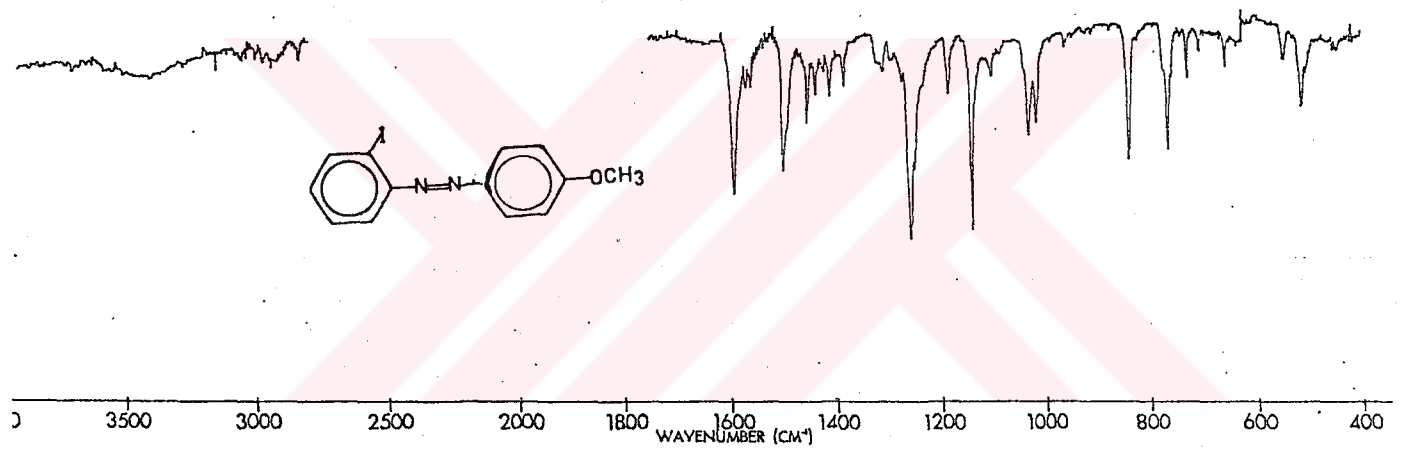
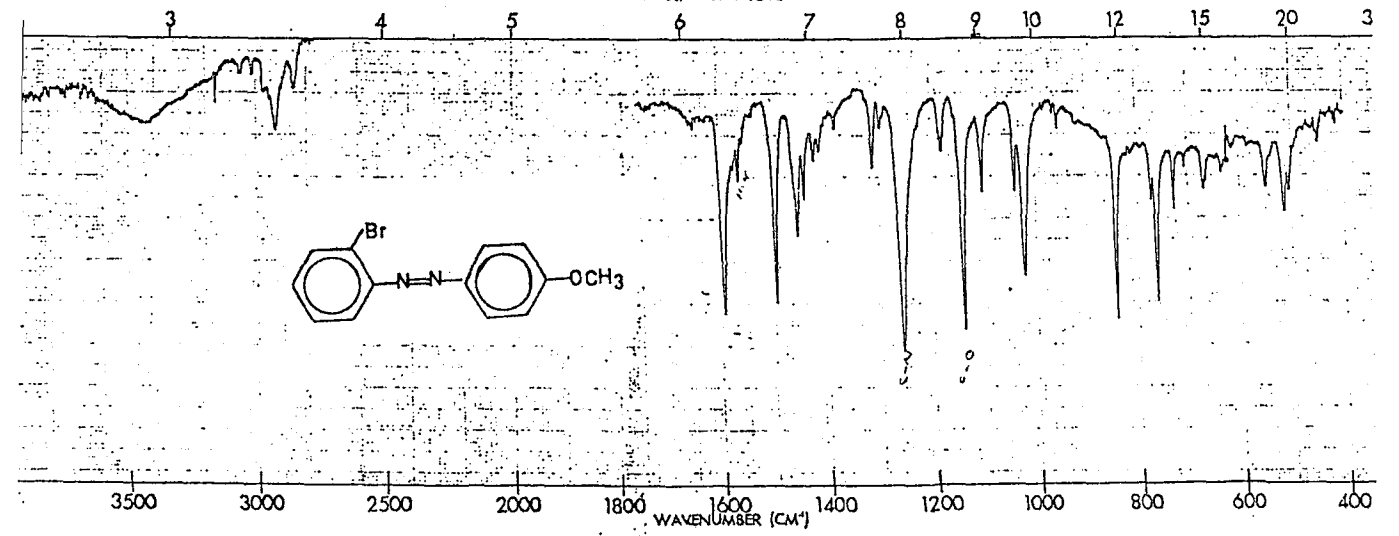
Sıra No	X	N=N	C-N=	-C-H	para disüstitüe	Meta disüstitüe	Orto disüstitüe
27	H	1380	1145	2880	830	-	-
28	2'-Cl	1400	1155	2880	825	-	770
29	3'-Cl	1400	1150	2900	830	685,800	-
30	4'-Cl	1420	1145	2880	850,825	-	-
31	2'-Br	1400	1150	2800,2900	825	-	765
32	3'-Br	1400	1135	2900	825	680,785,890	-
33	4'-Br	1420	1130	2850	815,835	-	-
34	2'-I	1400	1155	2870	825	-	770
35	3'-I	1400	1130	2860,2880	820	685,785,885	-
36	4'-I	1420	1135	2800,2900	830	-	-

Yaptığımız otuz altı tane azobenzen türevlerinin IR sonuçları çizelge 3.6,3.7,3.8,3.9 da verilmiştir. 7,8,10,13,16,17,18,23 24,25,26,31,34,36 no lu azobenzen türevlerinin literatürde fiziksel sabitleri bulunmamaktadır. Bu bileşiklerin IR spektrumları şekil 3.1,3.2,3.3,3.4,3.5,3.6 da verilmiştir.

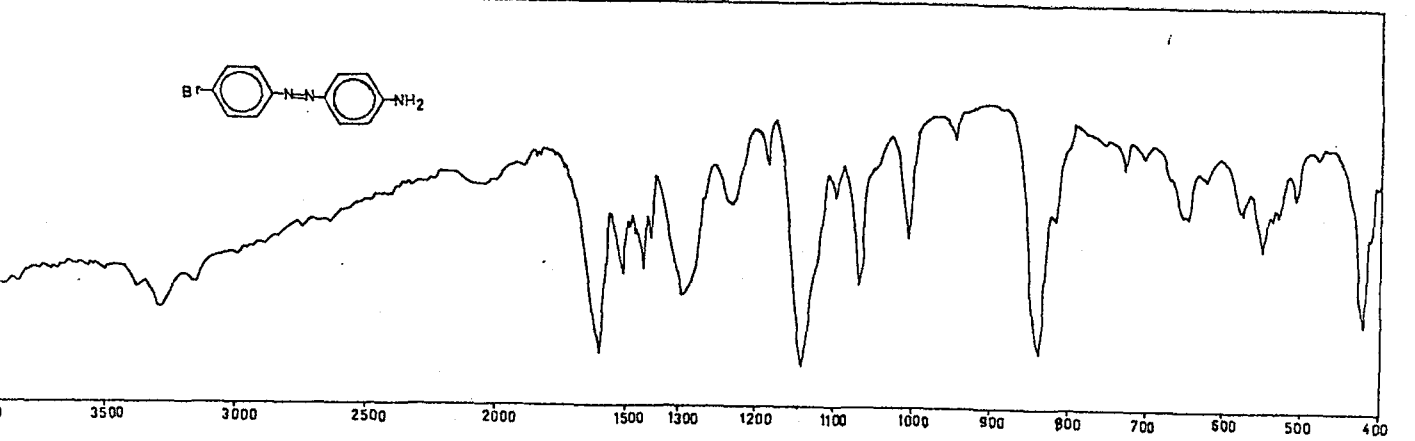
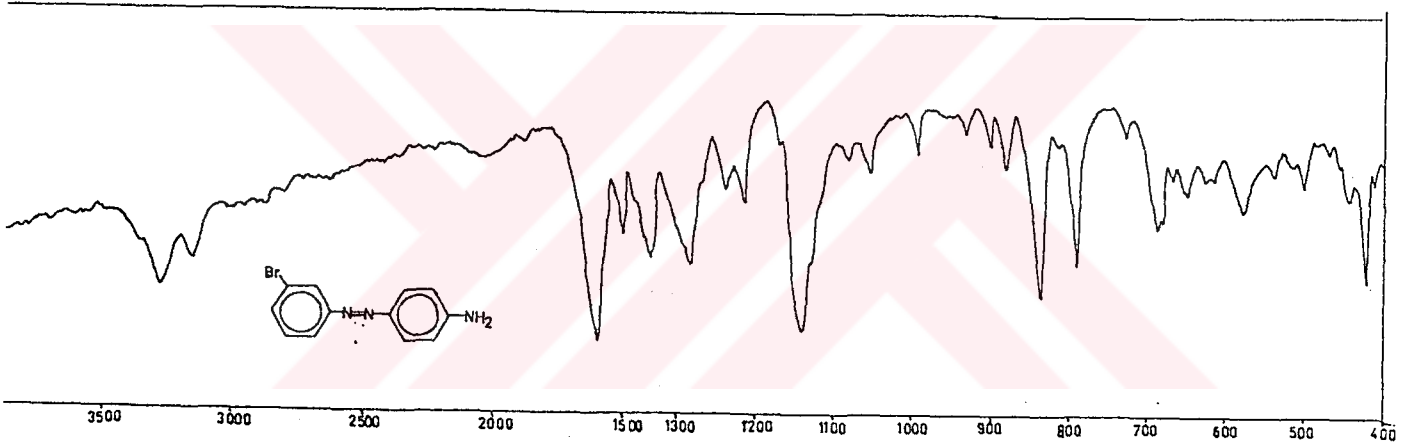
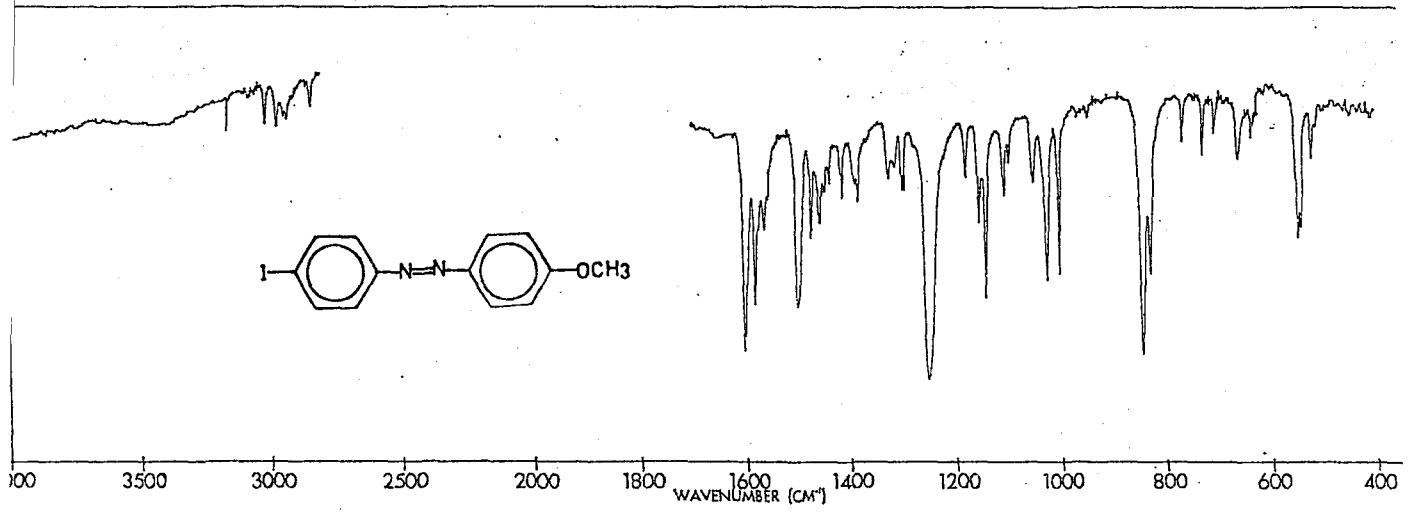
Yukarıdaki çizelgelerin ve spektrumların incelenmesinden bu maddelerin önerilen yapılarının doğru olduğu görülür. Beklenen bütün bantlar IR spektrumlarında görülmektedir.



Şekil 3.1:7,8 ve 10 No.lu bileşiklerin IR spektrumları

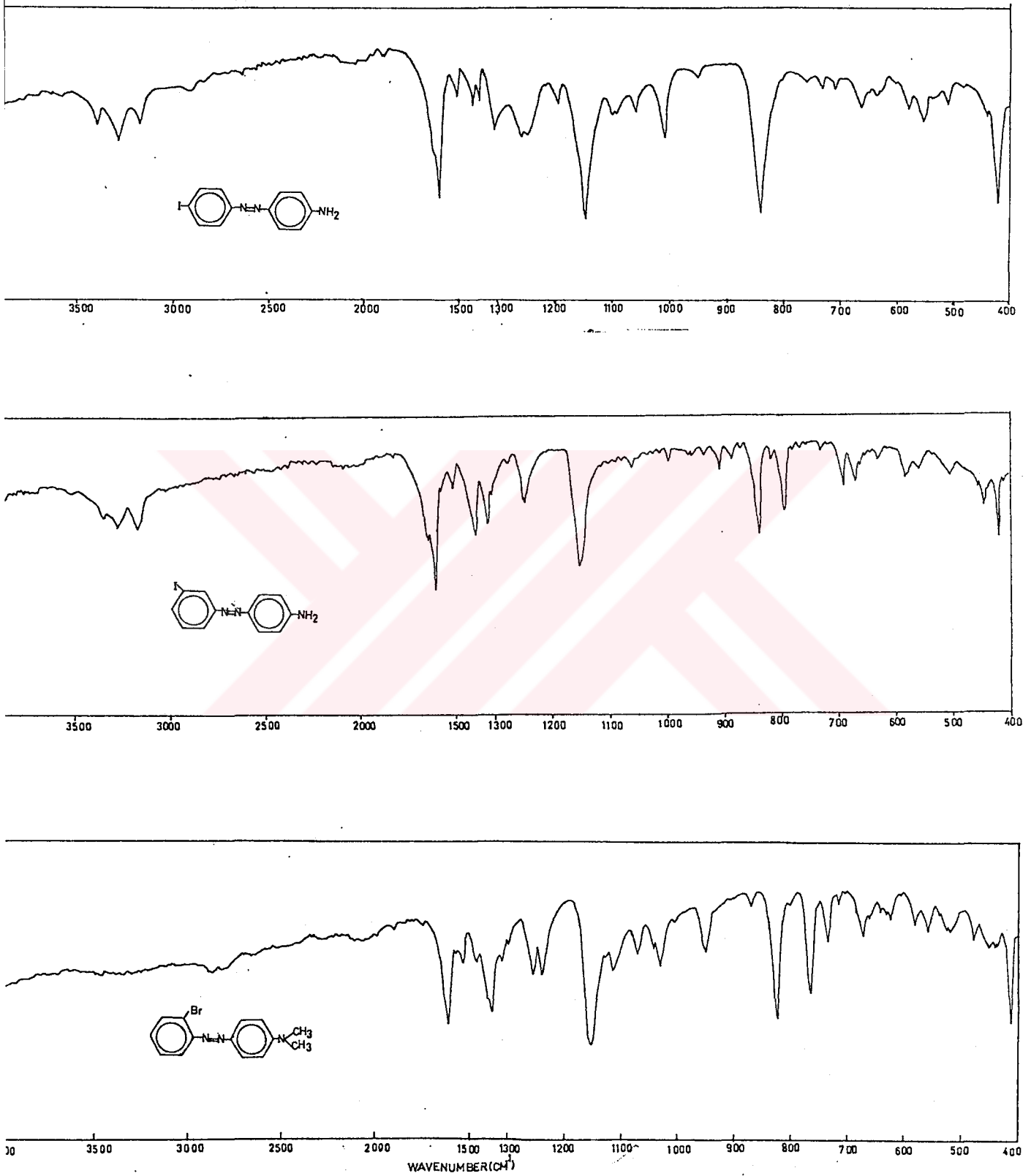


Şekil 3.2:13,16 ve 17 No.lu bileşiklerin IR spektrumları

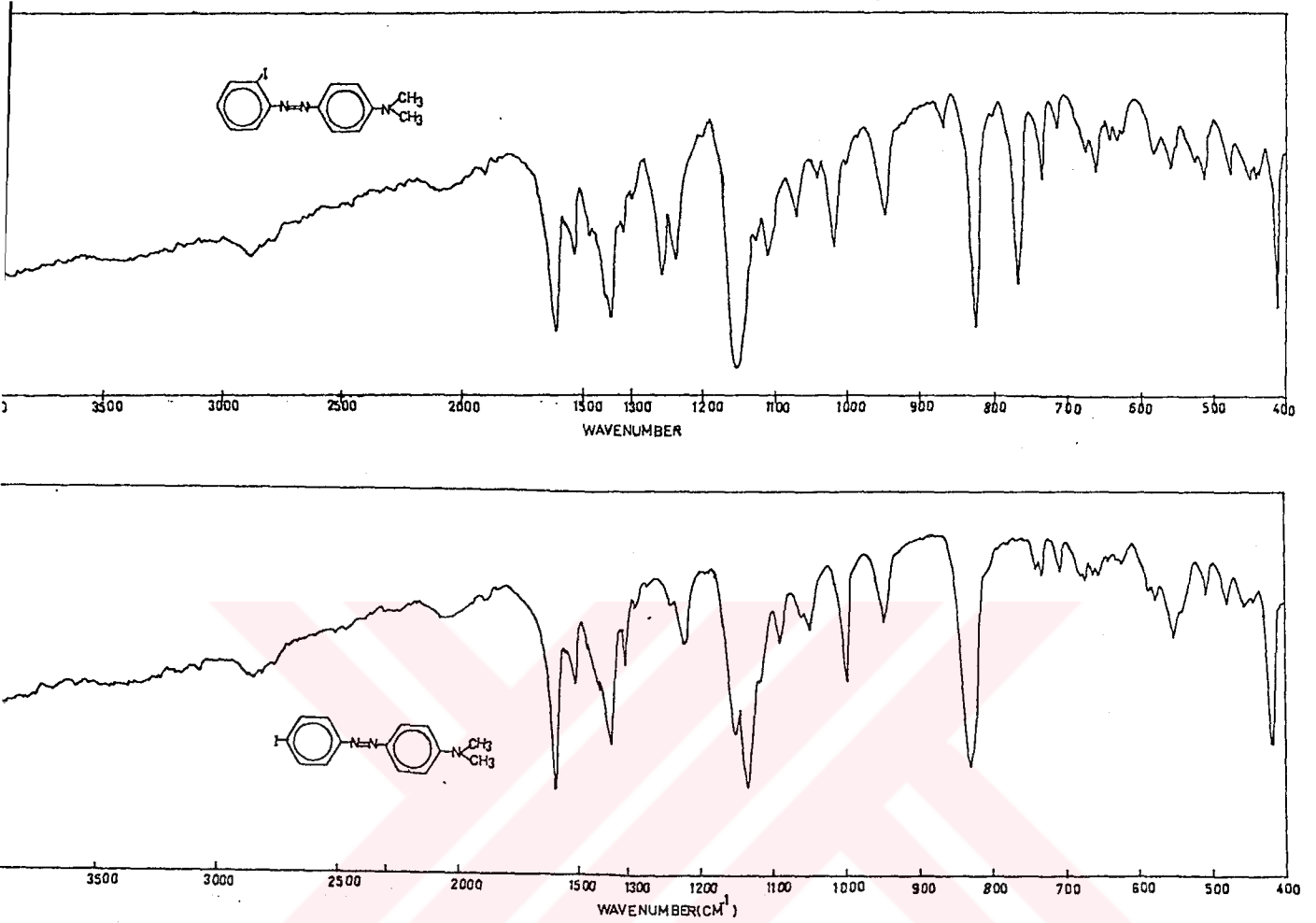


Şekil 3.3:18,23 ve 24 No.lu bileşiklerin IR spektrumları





Şekil 3.4:25,26,31 No.lu bileşiklerin IR spektrumları



Şekil 3.5:34 ve 36 No.lu Bileşiklerin IR spektrumları

### 3.7. Azobenzen Türevlerinin NMR Spektrumları

Sentezlenen otuz altı tane azobenzen türevlerinden, sadece literatürde fiziksel sabitleri bulunmayan ondört maddenin NMR spektrumları burada verilmiştir. Para sübstitüe azobenzenlerde,  $A_2X_2$  tipi protonlar bulunur. Para sübstitüe olmayan azobenzenlerde, bu tip protonlar bulunmaz. Sentezlemiş olduğumuz azobenzen türevlerinin hepsinde,  $A_2X_2$  tipi protonlar bulunmaktadır. Çünkü azobenzen halkasının bir tarafı para disübstitüedir. Örneğin, 3'-Klor-4-aminoazobenzen  $Cl-C_6H_5-N=N-C_6H_5-NH_2$ . Diğer halka da ise, eğer sübstitüent para pozisyonunda bulunursa yine  $A_2X_2$  tipi protonlara sahiptir.

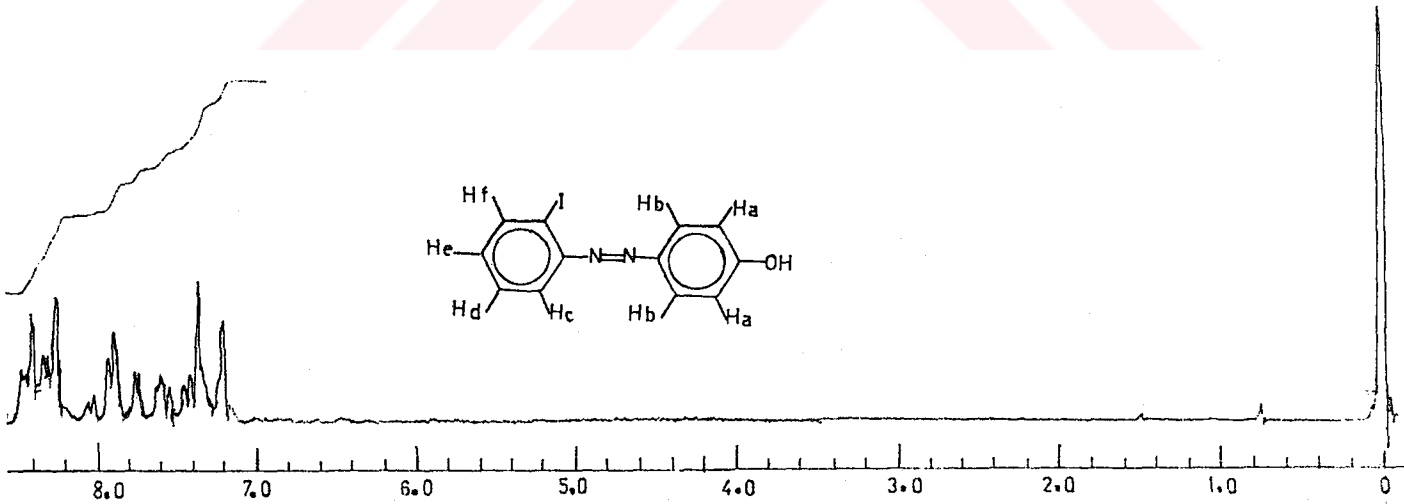
Sübstitüent 4'-pozisyonunda değilse, o zaman tüm protonları farklıdır.

### 2'-iyot-4-hidroksiazobenzen

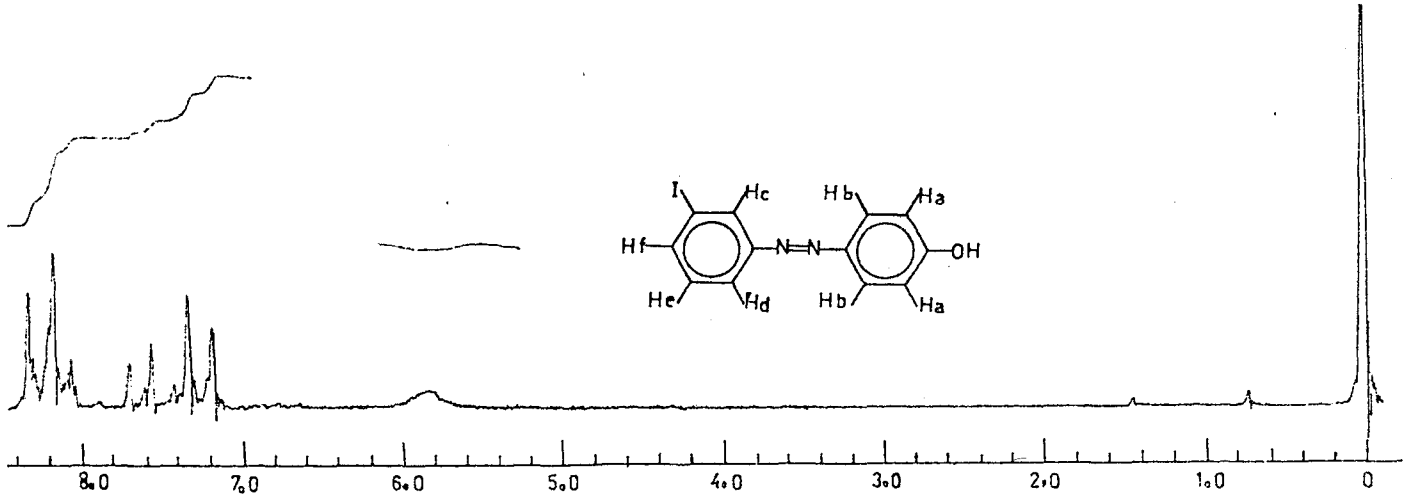
En yüksek alanda Ha protonları çıkmaktadır. En düşük alanda ise, Hc protonları bulunur. Hb protonları ise, Hc den biraz daha yüksek alanda bulunmalı. Fakat spektrumu incelediğimizde sadece Ha açıkça görülmekte ve Hc tarafından ikiye yarılmıştır. OH protonu ise, aromatik halka protonlarının pikleri ile karışmıştır. Bu yüzden ayırt edilememektedir. Bu bileşiğin NMR spektrumu şekil 3.6'da verilmiştir.

### 3'-iyot-4-hidroksiazobenzen

En düşük alanda çıkan Hc protonudur. En yüksek alanda OH protonu çıkar. Diğer protonlar bu protonlar arasında bulunmaktadır. OH protonu yaklaşık 5.9 ppm civarında geniş bant olarak görülmektedir. 7.3 ppm civarında ikiye yarılmış pik Ha protonlarına aittir. NMR spektrumu şekil 3.7'de verilmiş-



Şekil 3.6: 2'-iyot-4-hidroksiazobenzenin NMR spektrumu



Şekil 3.7:3'-iyot-4-hidroksiazobenzenin NMR spektrumu

#### 2'-Klor-4-metoksiazobenzen

4.0 ppm de çıkan pik, metoksi grubunun  $\text{OCH}_3$  protonlarına aittir. 7-8.5 ppm arasındaki pikler, aromatik halka protonlarını gösterir. 7.3 ppm deki ikiye yarılmış pikler, Ha protonlarıdır ve Hb tarafından ikiye yarılmıştır. 7.6-8.6 ppm arasındaki pikler, diğer aromatik halka protonlarıdır. 2.2ppm de çıkan pik ise, NMR tüplerini temizlemede kullanılan asetona aittir.

#### 2'-Brom-4-metoksiazobenzen

4.1 ppm deki pik  $\text{OCH}_3$  grubunun protonlarına aittir. 7.8 ppm de iki yarılmış pik Ha protonlarının, 7.5-8.6 ppm arasında çıkan pikler, diğer aromatik halka protonlarıdır.

#### 2'-iyot-4-metoksiazobenzen

4.0 ppm de çıkmış şiddetli pik  $\text{OCH}_3$  grubunun protonlarına, 7.2-7.4 ppm arasında ikiye yarılmış pik Ha, 7.5-8.6 ppm arasındaki pikler diğer aromatik halka protonlarına aittir.

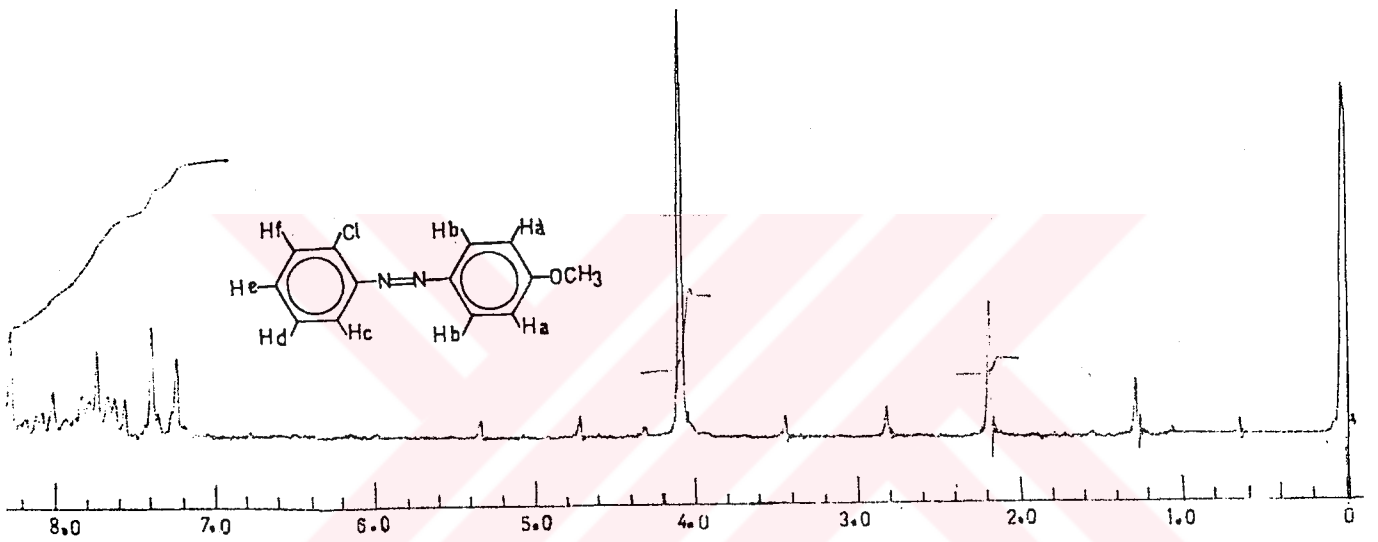
#### 3'-iyot-4-metoksiazobenzen

4.0 ppm deki şiddetli pik  $\text{OCH}_3$  grubunun, 7.2-7.4 ppm arasındaki ikiye yarılmış pikler, Ha, 8.6 ppm de ikiye yarılmış pik Hc protonla-

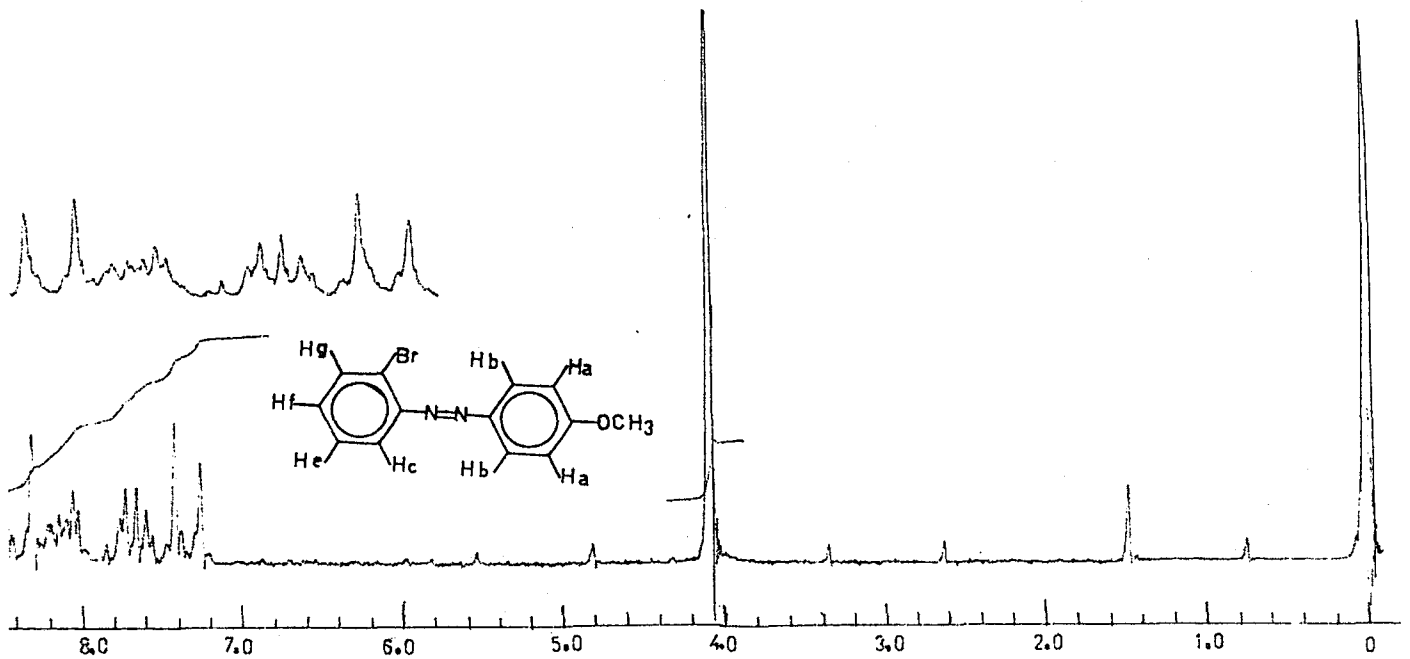
rına aittir. 7.4-8.6 ppm arasındaki pikler, diğer aromatik halka protonlarıdır.

#### 4'-iyot-4-metoksiazobenzen

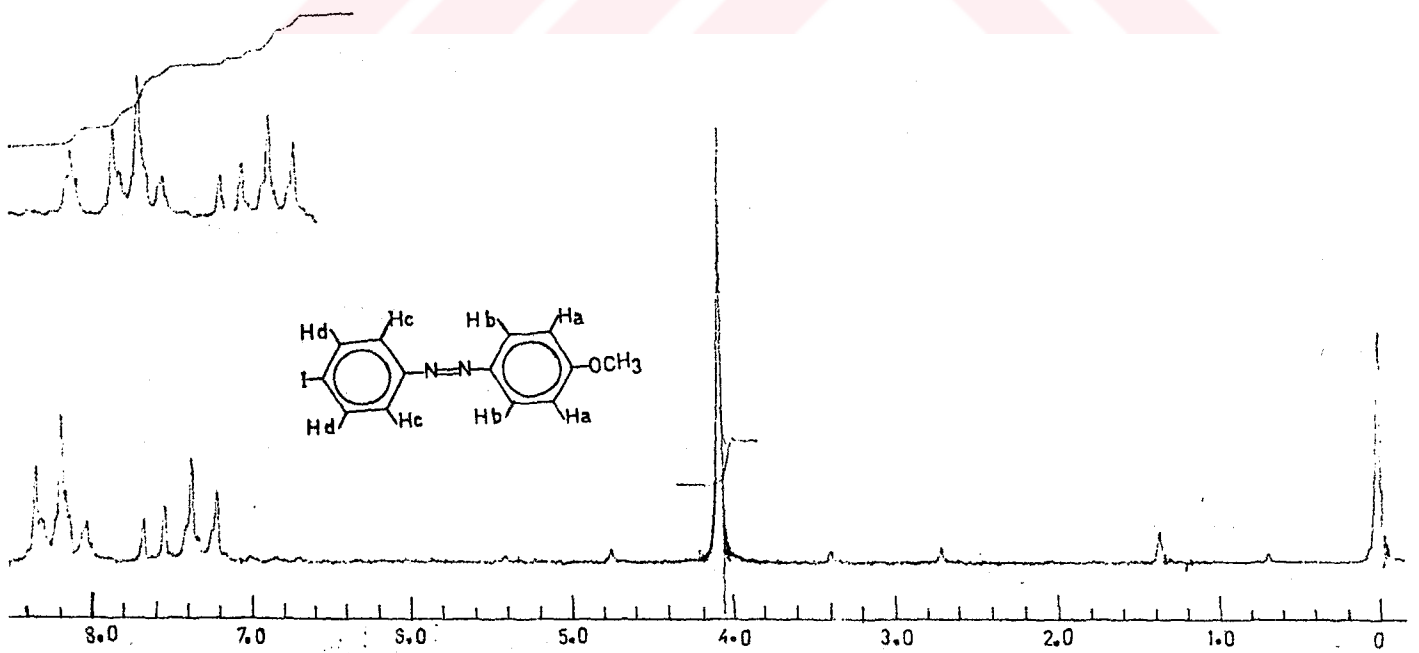
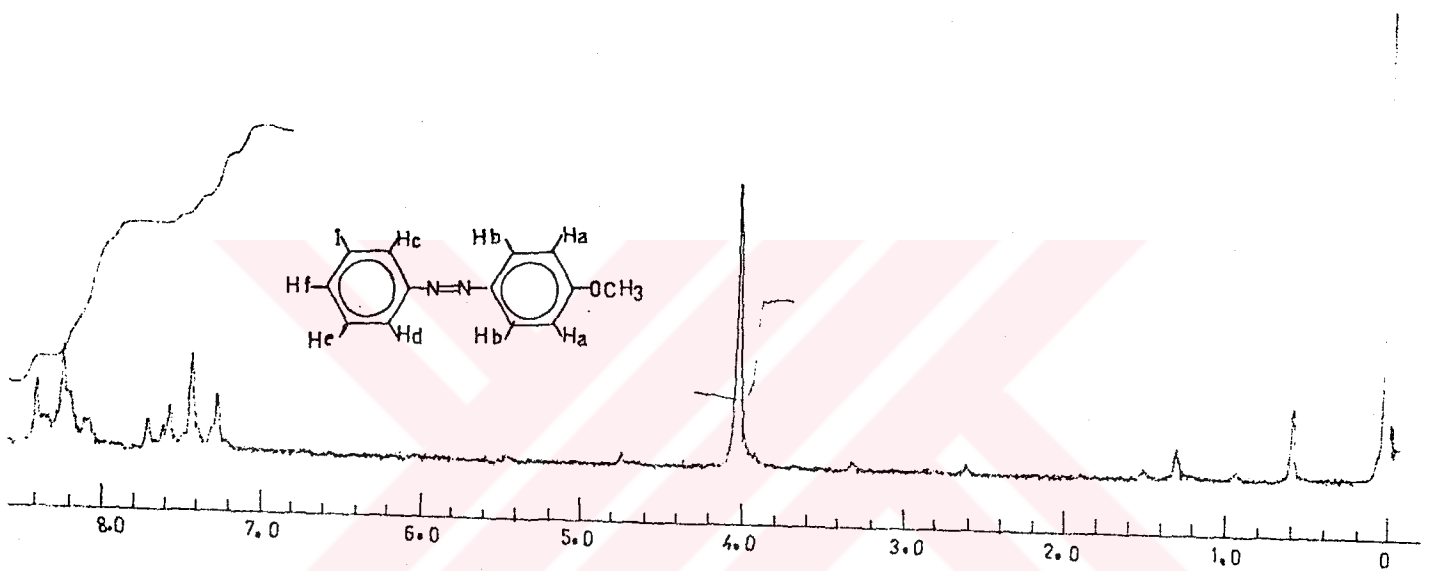
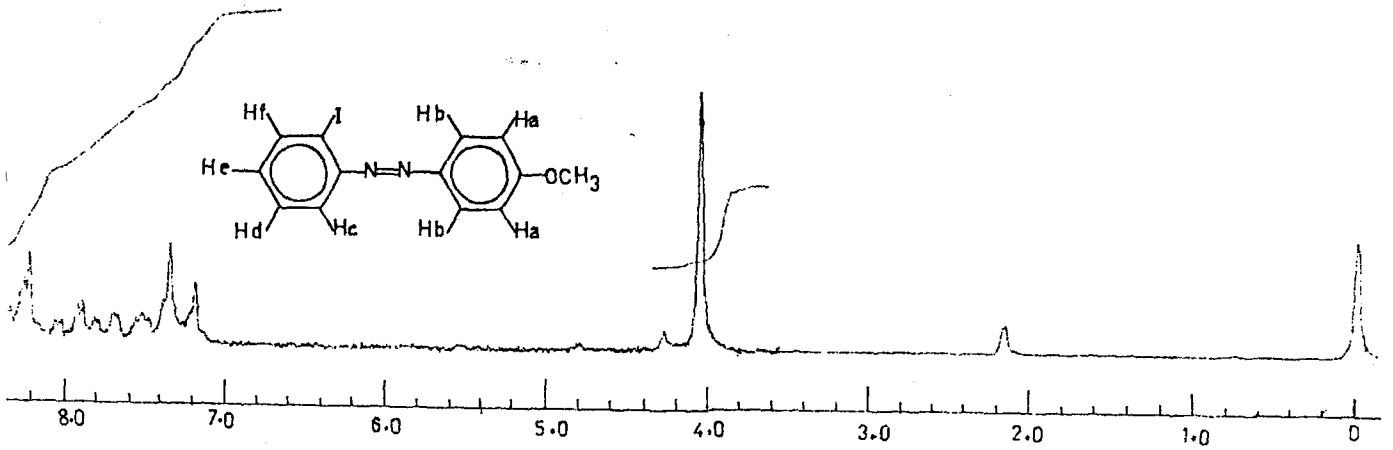
4.0 ppm'deki pik  $\text{OCH}_3$  grubunun, 7.2-7.4 ppm arasındaki ikiye yarılmış pikler Ha, 7.8-8.6 ppm arasındaki pikler ise diğer aromatik halka protonlarına aittir.



Şekil 3.8: 2'-Klor-4-metoksiazobenzenin NMR spektrumu



Şekil 3.9 : 2'-Brom-4-metoksiazobenzenin NMR spektrumu.



Şekil 3.10: 2'-iyot-4-metoksiazobenzen, 3'-iyot-4-metoksiazobenzen, 4'-iyot-4-metoksiazobenzenin NMR spektrumları.

### 3'-Brom-4-aminoazobenzen

En yüksek alanda  $\text{NH}_2$  grubunun protonları çıkmaktadır. Bu geniş bir pik olarak gözlenir ve aromatik aminler için karakteristik bir özelliktir. 7.2 ppm ikiye yarılmış haldeki pikler  $\text{H}_a$ , 7.8-8.6 ppm arasındaki pikler diğer aromatik halka protonlarına aittir.

### 4'-Brom-4-aminoazobenzen

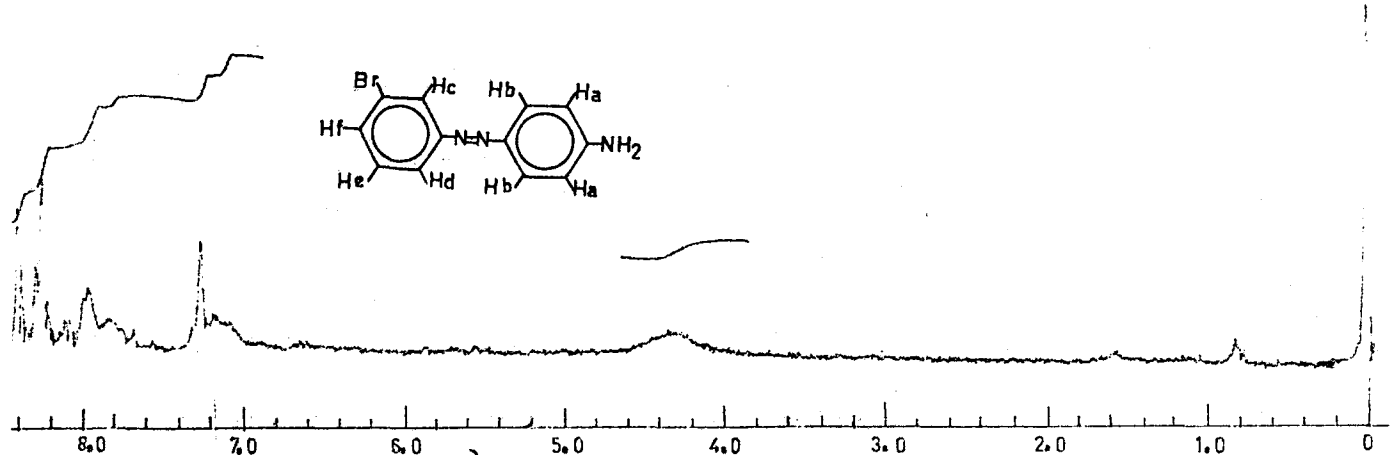
4.0 ppm deki geniş bant  $\text{NH}_2$  grubunun, 7.0 ppm deki ikiye yarılmış pikler  $\text{H}_a$ , diğer pikler ise  $\text{H}_b, \text{H}_c, \text{H}_d$  protonlarına aittir.

### 3'-iyot-4-aminoazobenzen

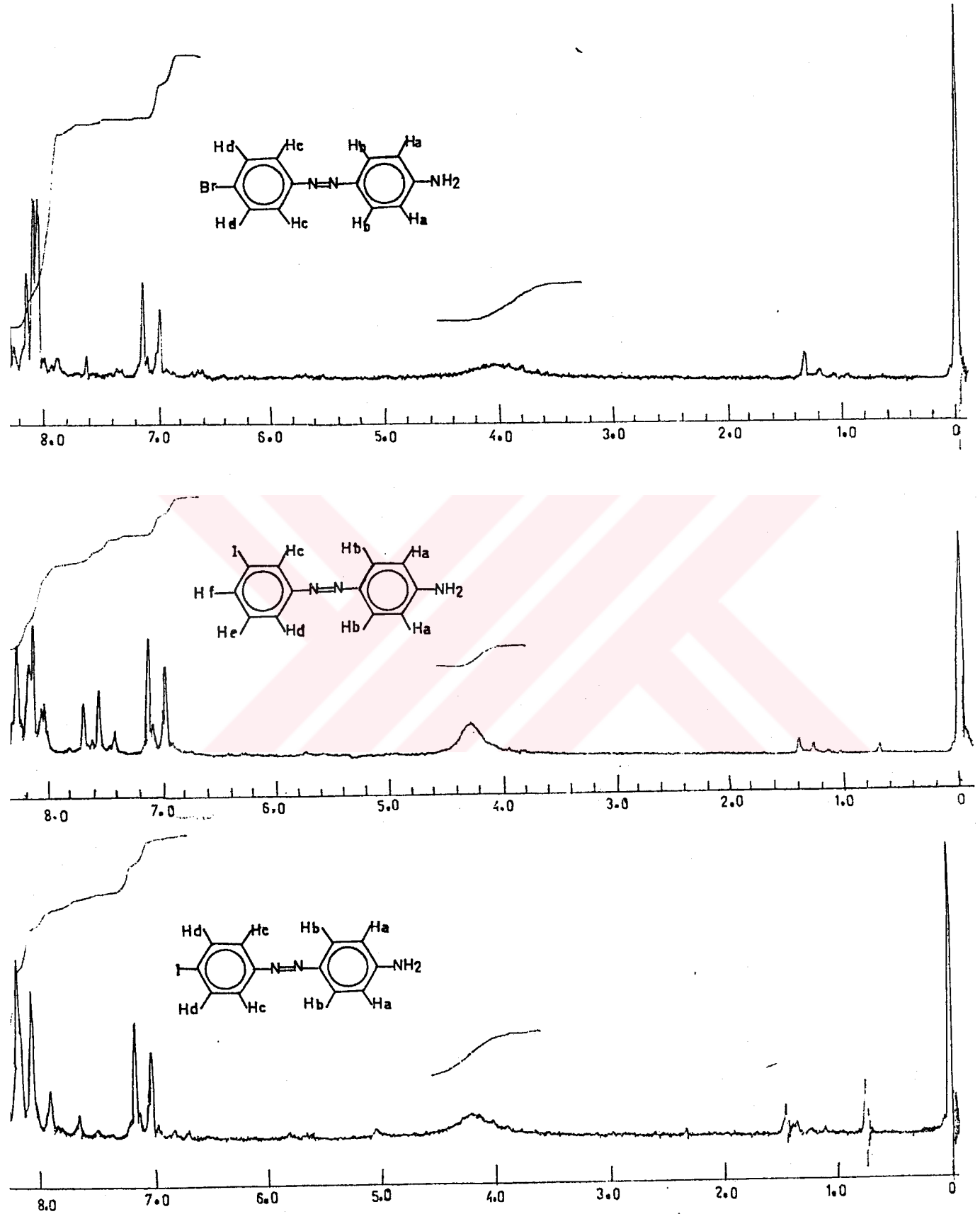
Bu bileşiğin NMR spekturumu 3'-Brom-4-aminoazobenzenin spekturumuna benzer. En yüksek alanda çıkmış olan geniş bant  $\text{NH}_2$  grubunun 7.0 ppm deki  $\text{H}_a$ , endüşük alanda çıkmış pik  $\text{H}_c$ , diğer pikler ise  $\text{H}_b, \text{H}_d, \text{H}_e, \text{H}_f$  protonlarına aittir.

### 4'-iyot-4-aminoazobenzen

Bu bileşiğin spektrumu da 4'-Brom-4-aminoazobenzenin spekturumuna benzer. 4.0 ppm deki geniş bant  $\text{NH}_2$ , 7.0 ppm deki iki yarılmış pikler  $\text{H}_a$ , diğer pikler ise  $\text{H}_b, \text{H}_c, \text{H}_d$  protonlarına aittir.



Şekil 3.11:3'-Brom-4-aminoazobenzenin NMR spekturumu



Şekil 3.12: 4'-Brom-4-aminoazobenzene, 3'-iyot-4-aminoazobenzene, 4'-iyot-4-aminoazobenzene'nin NMR spektrumları



### 2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen

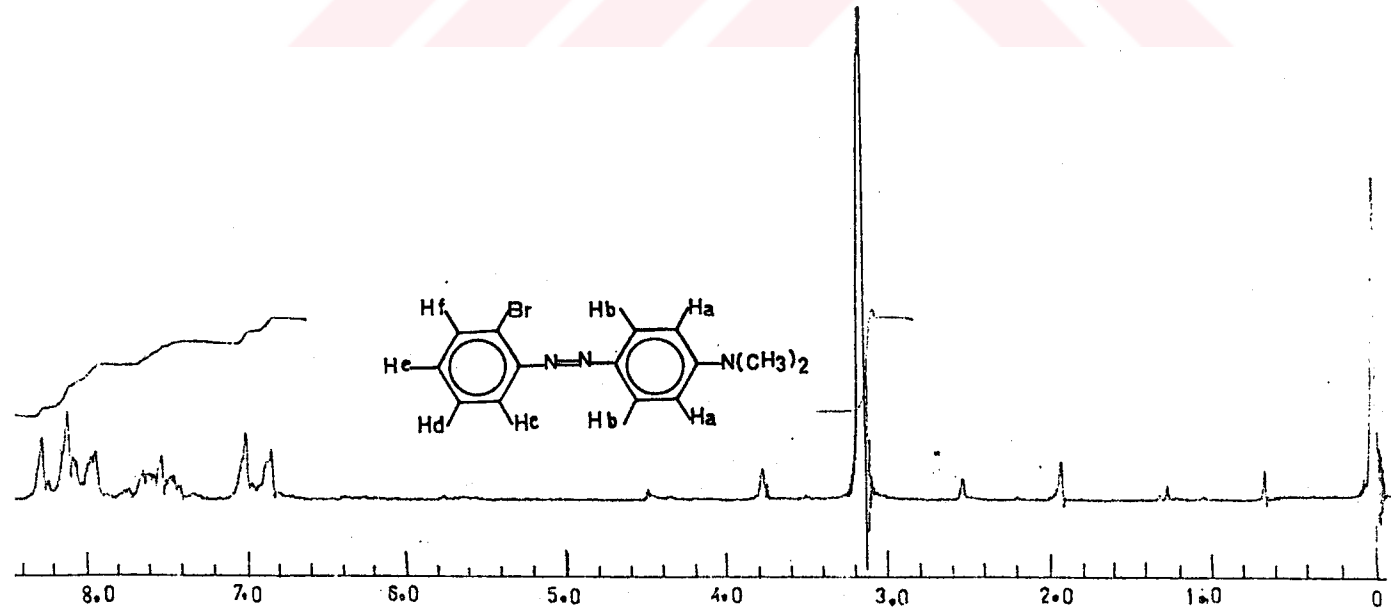
3.2 ppm de çıkmış şiddetli pik  $-N(CH_3)_2$  grubunu göstermektedir. 7.0 ppm deki çatal pik aromatik protonlardan Ha protonlarına, en düşük alandaki pik Hc protonuna aittir. Diğer pikler ise aromatik halka üzerindeki diğer protonların pikleridir.

### 2'-iyot-4-dimetilaminoazobenzen

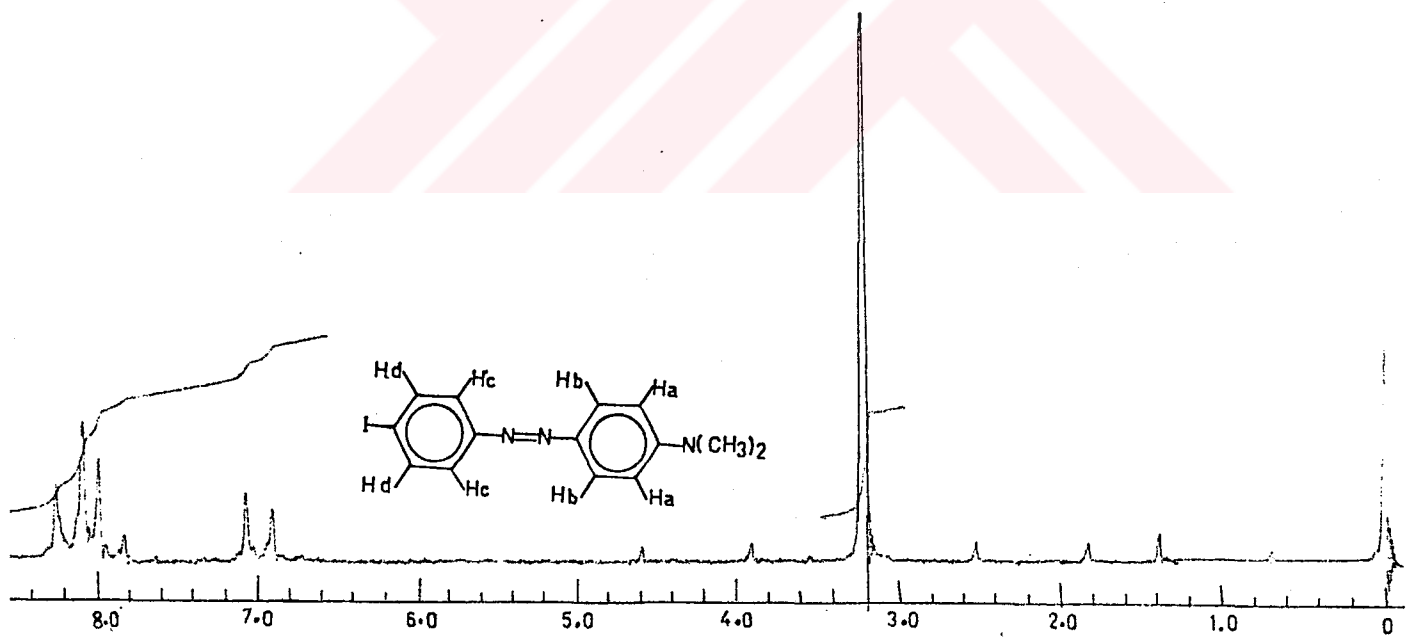
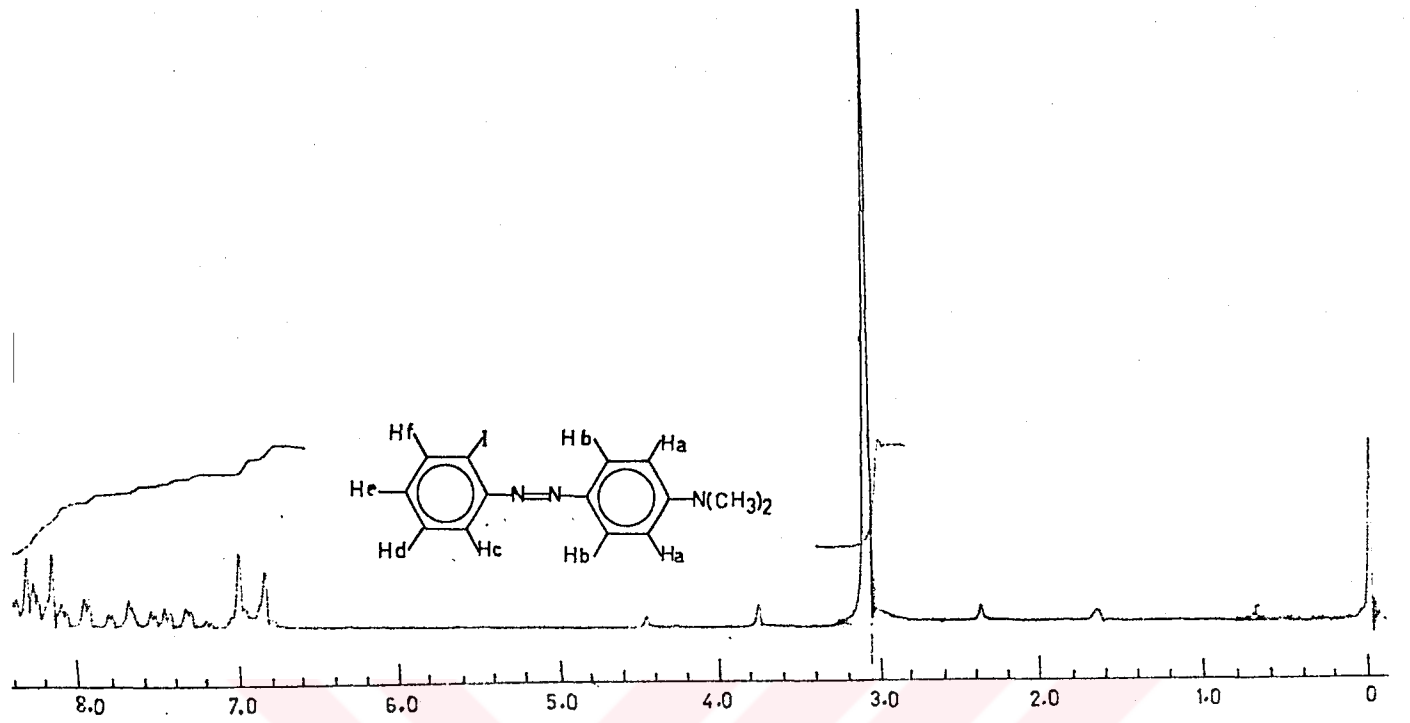
3.0 ppm civarındaki şiddetli pik  $N(CH_3)_2$  grubunun protonlarını gösterir. 7.0 ppm deki ikiye yarılmış pikler Ha protonlarına, 7.2-8.6 ppm arasındaki pikler ise diğer aromatik halka protonlarına aittir. En düşük alanda çıkan pik Hc protonlarıdır.

### 4'-iyot-4-dimetilaminoazobenzen

3.2 ppm de çıkan şiddetli pik  $-N(CH_3)_2$  grubunu gösterir. 7.0 ppm deki ikiye yarılmış pik Ha protonlarına, 7.8-8.4 ppm arasındaki pikler Hb, Hc, Hd protonlarına aittir.



Şekil 3.13: 2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzenin NMR spektrumu

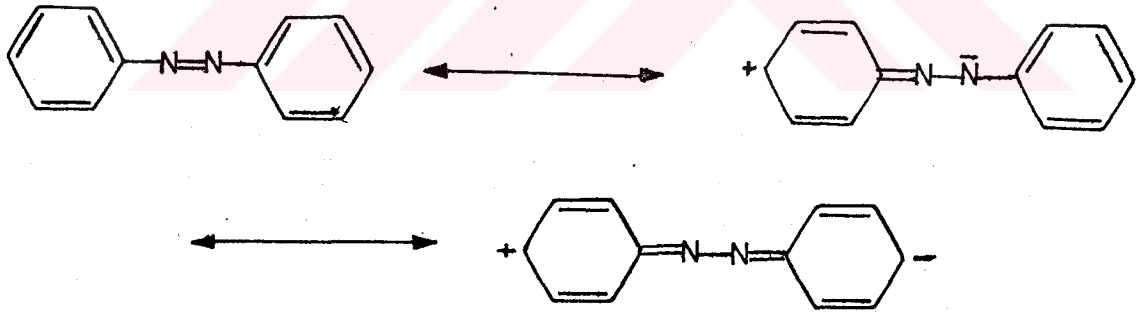


Şekil 3.14: 2'-iyot-4-dimetilaminoazobenzen, 4'-iyot-4-dimetilaminoazobenzenin NMR spektrumları

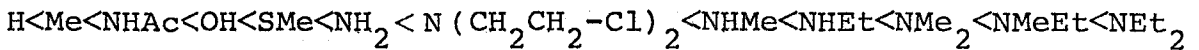
### 3.8. Ultraviöle Spektroskopisi Sonuçları

Azobenzen türevlerinde genelde iki tip bant görülür. Ultraviöle bölgesindeki bant genelde fenil halkasının elektronlarının uyarılmasından meydana gelir. İkinci bant ise, görünür bölgede  $-N=N-$  grubunun  $\pi$  elektronlarının uyarılmasından oluşur. Ultraviöle ve görünür bölgedeki bu bantların yeri ve absorpsiyon yoğunluğu, ortamın polaritesi ve fenil halkası üzerindeki sübstitüentin yapısına ve pozisyonuna bağlıdır. En çok sübstitüentin yapısından görünür bölgedeki bant etkilenmektedir. Ortamın polaritesi arttıkça, her iki bant daha uzun dalga boyuna kayar. Örneğın, p-hidroksiazobenzen türevleri için aşağıdaki sıra gözlenmiştir. Etil alkol > Eter > Kloroform < Karbon-tetraklorür = sikloheksan. Burada incelenen geçişler genelde  $\pi-\pi^*$  geçişleridir (Issa, et. al, 1973).

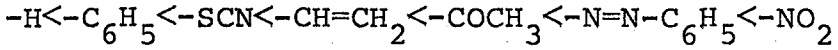
$-N=N-$  grubunun geçiş enerjisi benzen halkası üzerine elektron salan ve elektron çeken grupların bağlanmasından çok etkilenmektedir.



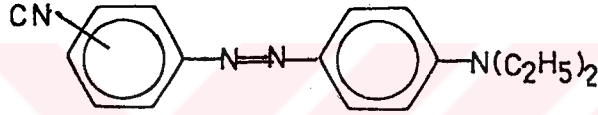
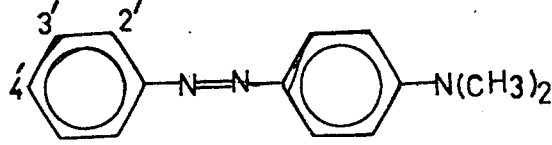
4-pozisyonuna elektron salan grub, 4'-pozisyonuna ise elektron çeken grub bağlandığı zaman en büyük betakromik etki görülür. 4-pozisyonuna giren grupların gösterdiği betakromik etki sırası şöyledir.



4-aminoazobenzen boyalarının, 4'-pozisyonuna elektron çeken grubun bağlanması ile meydana gelen betakromik etki sırası şöyledir.



4-dialkilaminoazobenzen türevlerinin negatif tarafına nitro, asetil gibi, elektron çeken grublar bağlanırsa,  $\lambda_{max}$  süstitüentin pozisyonundan oldukça fazla etkilenmekte ve bu durumda  $\lambda_{max}$  sırası şöyledir.  $3' < 2' < 4'$  (Sawicki, 1957).



olan bileşiklerde pozisyon bantları için yapılan bir araştırmada şu sıra gözlenmiştir.  $p > o > m$ . Bunun nedeni rezonans yapısı ile açıklanmaktadır. o-ve p- pozisyonunda elektron çeken grup bulunduğunda, 4-pozisyonundaki elektron salan grup ile daha kolay rezonansa girebilmekte ve bu durumda betakromik etki daha fazla görülmektedir. Siyano, dietilamino bileşikleri için yapılan araştırma, o-ve p- pozisyonları arasında fazla bir fark olmadığını ve çözücüye bağlı olarak o- ve p- sırasının değişmekte olduğunu göstermektedir

Etil alkoldeki:  $\lambda_{max}$  sırası,  $4'-CN > 2'-CN > 3'-CN$

Benzendeki:  $\lambda_{max}$  sırası,  $2'-CN > 4'-CN > 3'-CN$

Çizelge 3.10: Siyano, dialkilaminoazobenzen türevleri için görünür bölge absorpsiyon değerleri

CN	$\lambda_{max}$ . (nm)	
	Benzen	Etil alkol
2'	455	462
3'	430	446
4'	452	466

4' ve 2'-arasındaki fark o kadar küçüktür ki, bu fark çözücü etkisi ile açıklanamaz (Griffiths, 1976).

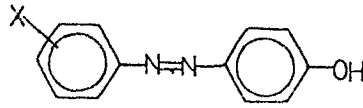
4-hidroksiazobenzen türevleri üzerine yapılan araştırmada, sübstitüent etkisi incelenmiş ve görünür bölgedeki bantın fenil halkası üzerindeki sübstitüenten çok fazla etkilendiği bulunmuştur. Farklı sübstitüentler arasındaki betakromik etki gösterme sırasının şu şekilde olduğu belirtilmiştir.

$\text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{OH} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3$  (Issa, et. al, 1973).

2', 3', 4'. pozisyonlarına giren grupların mezomerik etkisi çok düşük ise, 2' ve 4' pozisyonlarının  $\lambda_{\text{max}}$  ları arasında fazla bir fark gözlenmemekte, 3'-pozisyonu ise en kısa dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır.

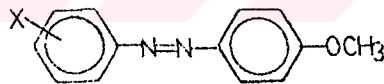
Sentezlenmiş olan otuz altı tane azobenzen türevlerinin spektrumları etil alkolde,  $10^{-5}$  M çözeltileri hazırlanarak, 0.5 range ve 30 nm/dk hızda spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlardan her bir maddenin etilalkoldeki  $\lambda_{\text{max}}$  ve  $\xi$  değerleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.11: Hidroksiazobenzenlerin Ultraviyole spektrum Sonuçları



No	Maddenin Adı	$\lambda_{max}$	$\log(\xi)$	Literatür $\lambda_{max}$	$\log(\xi)$
1	2'-Klor-4-hidroksiazobenzen	358	(4.367)	357	(3.96)
2	3'-Klor-4-hidroksiazobenzen	356	(4.462)	360	(4.36)
3	4'-Klor-4-hidroksiazobenzen	356	(4.393)	356	(4.67)
4	2'-Brom-4-hidroksiazobenzen	360	(4.408)		
5	3'-Brom-4-hidroksiazobenzen	355	(4.439)		
6	4'-Brom-4-hidroksiazobenzen	357	(4.516)		
7	2'-İyot-4-hidroksiazobenzen	363	(4.350)		
8	3'-İyot-4-hidroksiazobenzen	356	(4.389)		
9	4'-İyot-4-hidroksiazobenzen	359	(4.486)		

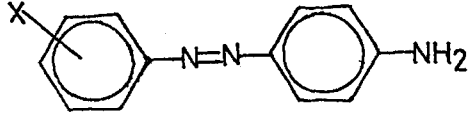
Çizelge 3.12: p-Metoksiazobenzenlerin Ultraviyole Spektrum Sonuçları



No	Maddenin Adı	$\lambda_{max}$	$\log(\xi)$
10	2'-Klor-4-metoksiazobenzen	350	4.079
11	3'-Klor-4-metoksiazobenzen	349	4.161
12	4'-Klor-4-metoksiazobenzen	351	4.190
13	2'-Brom-4-metoksiazobenzen	352	4.149
14	3'-Brom-4-metoksiazobenzen	348	4.130
15	4'-Brom-4-metoksiazobenzen	352	4.243
16	2'-İyot-4-metoksiazobenzen	350	4.161
17	3'-İyot-4-metoksiazobenzen	348	4.236
18	4'-İyot-4-metoksiazobenzen	354	4.238

Çizelge 3.13:p-Aminoazobenzenlerin Ultraviöle Spektrum

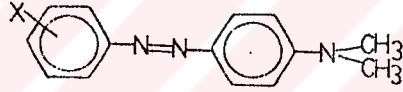
Sonuçları



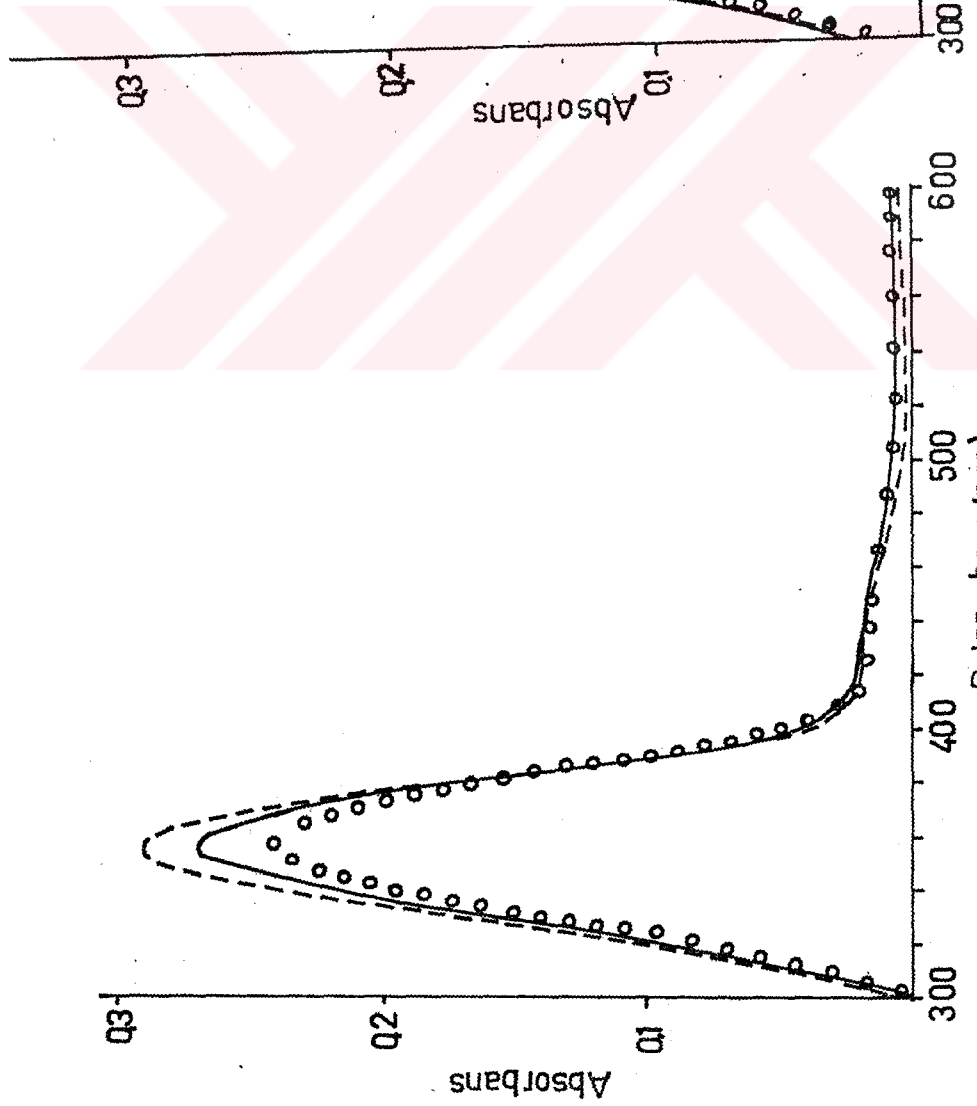
No	Maddenin Adı	$\lambda_{max}$	$\log(\xi)$
19	p-Aminoazobenzen	387	4.365
20	2'-Klor-4-aminoazobenzen	400	4.369
21	3'-Klor-4-aminoazobenzen	396	4.433
22	4'-Klor-4-aminoazobenzen	396	4.358
23	3'-Brom-4-aminoazobenzen	398	4.294
24	4'-Brom-4-aminoazobenzen	397	4.442
25	3'-İyot-4-aminoazobenzen	398	4.318
26	4'-İyot-4-aminoazobenzen	399	4.362

Çizelge 3.14:p-Dimetilaminoazobenzenlerin Ultraviöle Spektrum

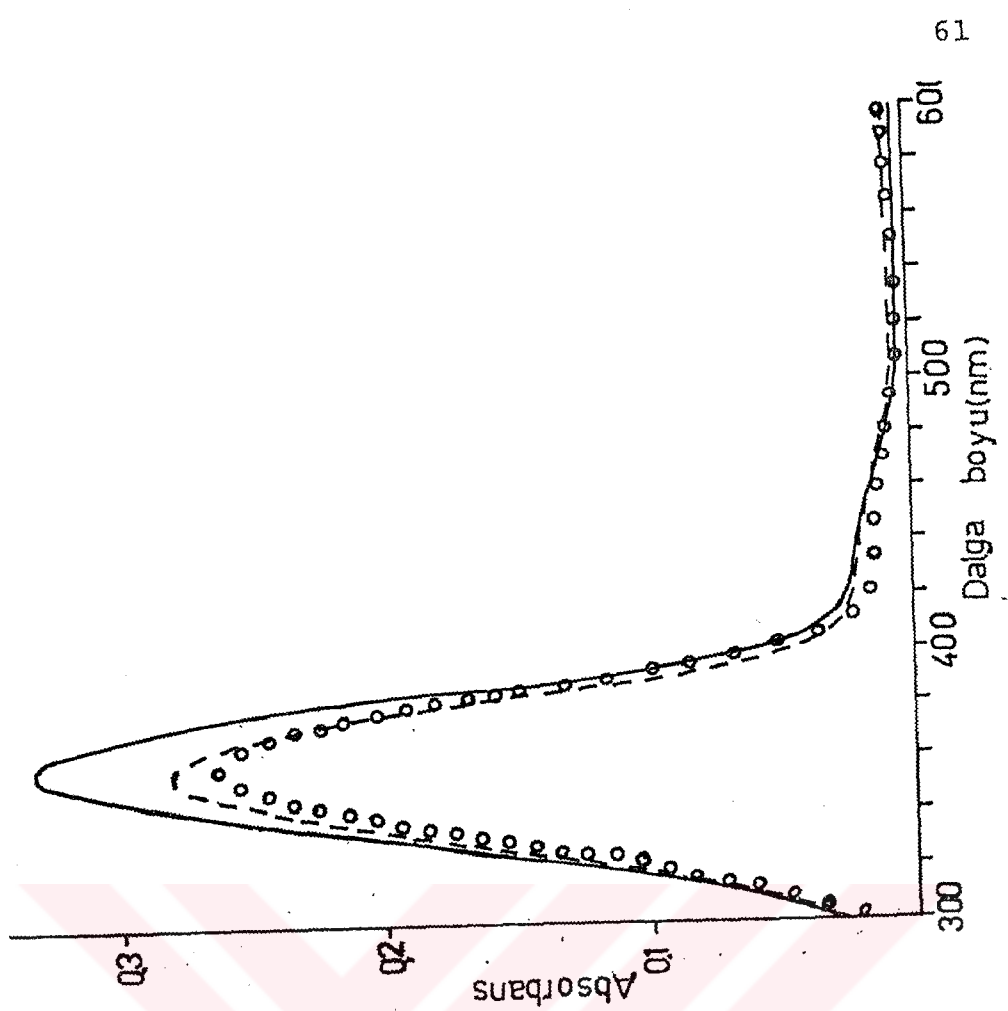
Sonuçları



No	Maddenin Adı	$\lambda_{max}$	$\log(\xi)$	Literatür $\lambda_{max}$	Literatür $\log(\xi)$
27	p-Dimetilaminoazobenzen				
28	2'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	420	4.462	425	4.45
29	3'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	415	4.473	421	4.48
30	4'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	415	4.607	417	4.50
31	2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	422.5	4.463		
32	3'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	416	4.441		
33	4'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	417	4.518	420	4.50
34	2'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen	426	4.40		
35	3'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen	420	4.476		
36	4'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen	420	4.496		

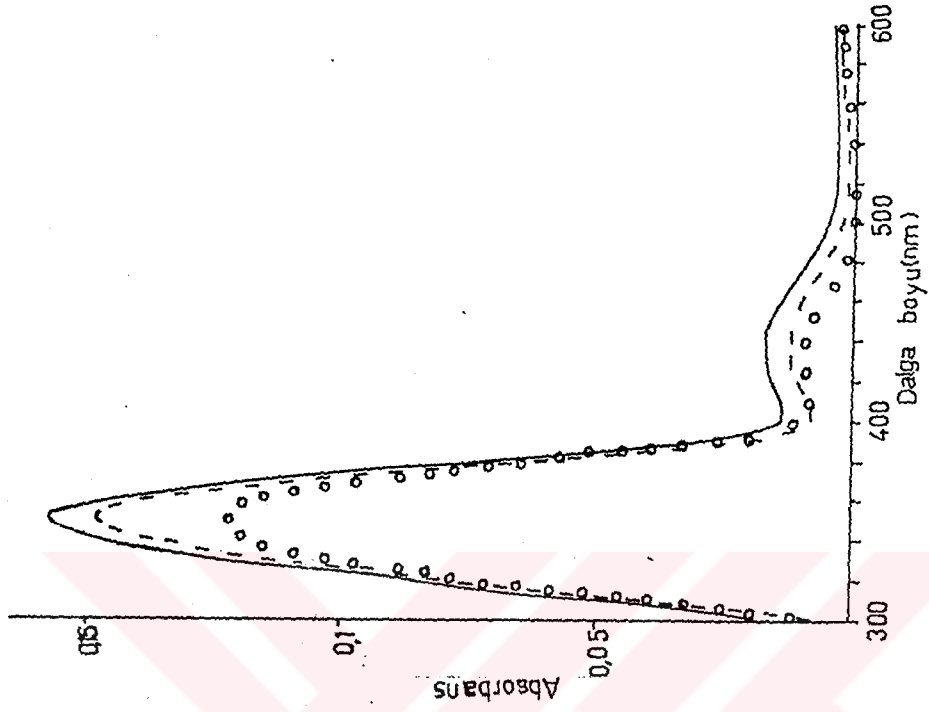


Sekil 3.15:--4'-Klor-4-hidroksiazobenzen  
 --3'-Klor-4-hidroksiazobenzen  
 oo2'-Klor-4-hidroksiazobenzen

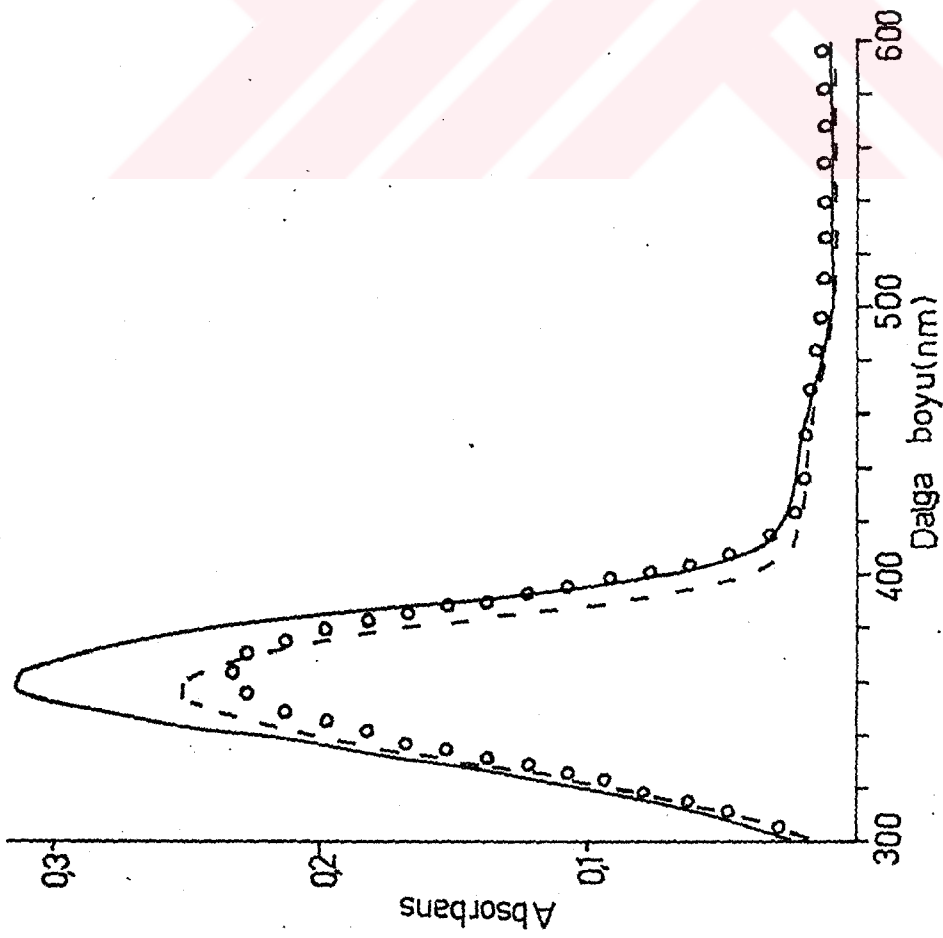


Sekil 3.16:--4'-Brom-4-hidroksiazobenzen  
 --3'-Brom-4-hidroksiazobenzen  
 oo2'-Brom-4-hidroksiazobenzen

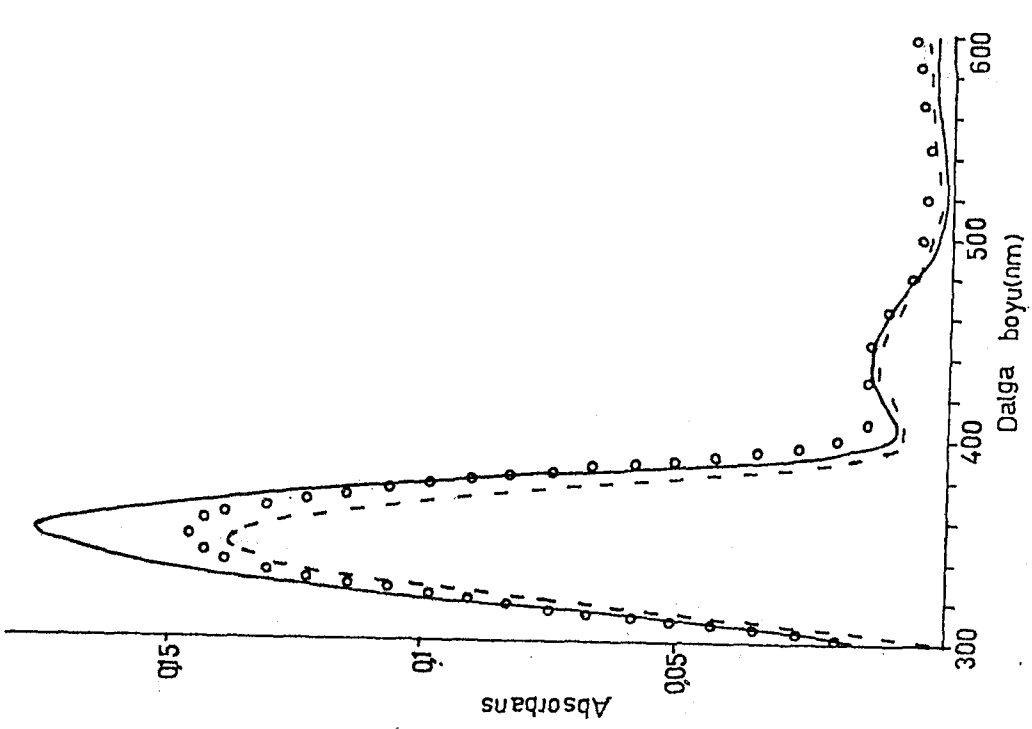




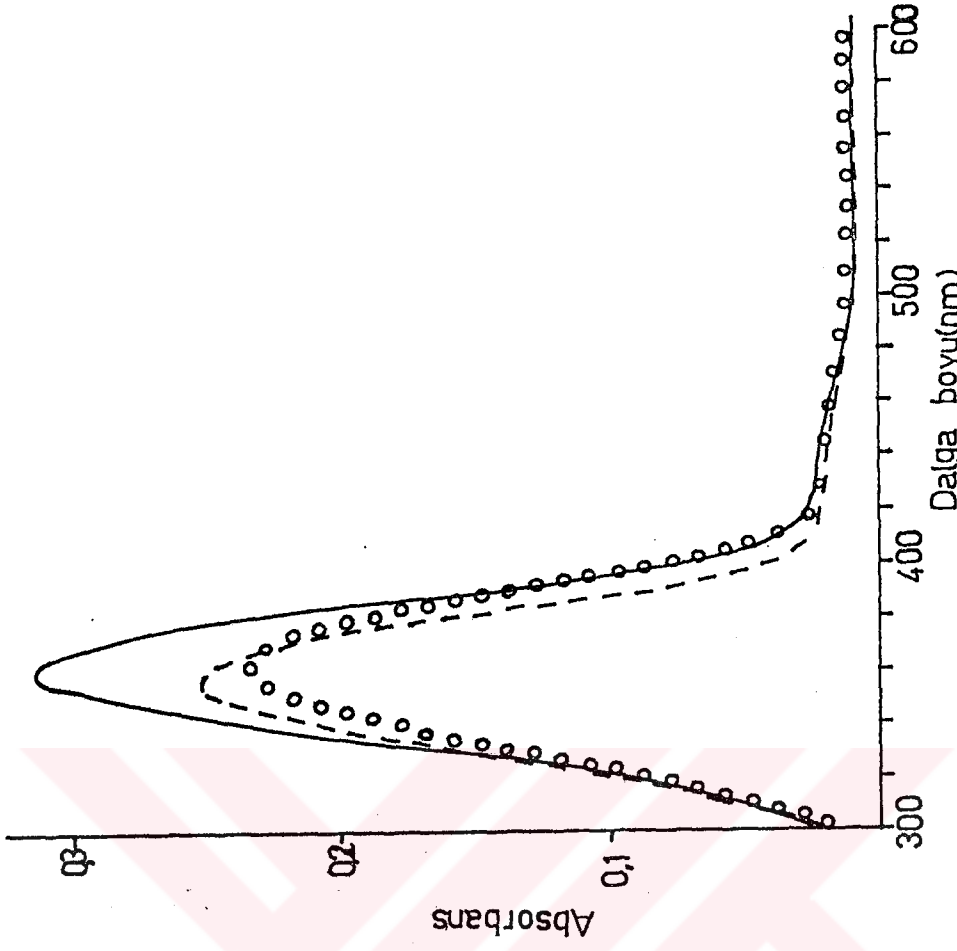
Şekil 3.18: -4'-Klor-4-metoksiazobenzen  
 ---3'-Klor-4-metoksiazobenzen  
 oo 2'-Klor-4-metoksiazobenzen



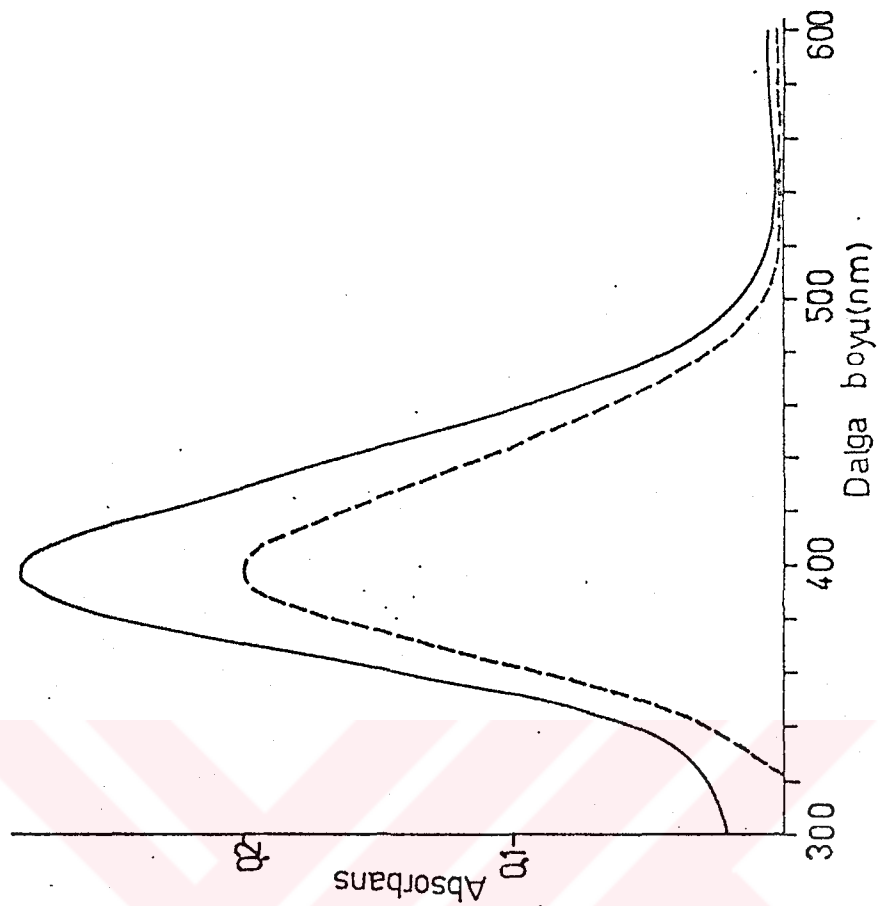
Şekil 3.17: -4'-iyot-4-hidroksiazobenzen  
 ---3'-iyot-4-hidroksiazobenzen  
 oo 2'-iyot-4-hidroksiazobenzen



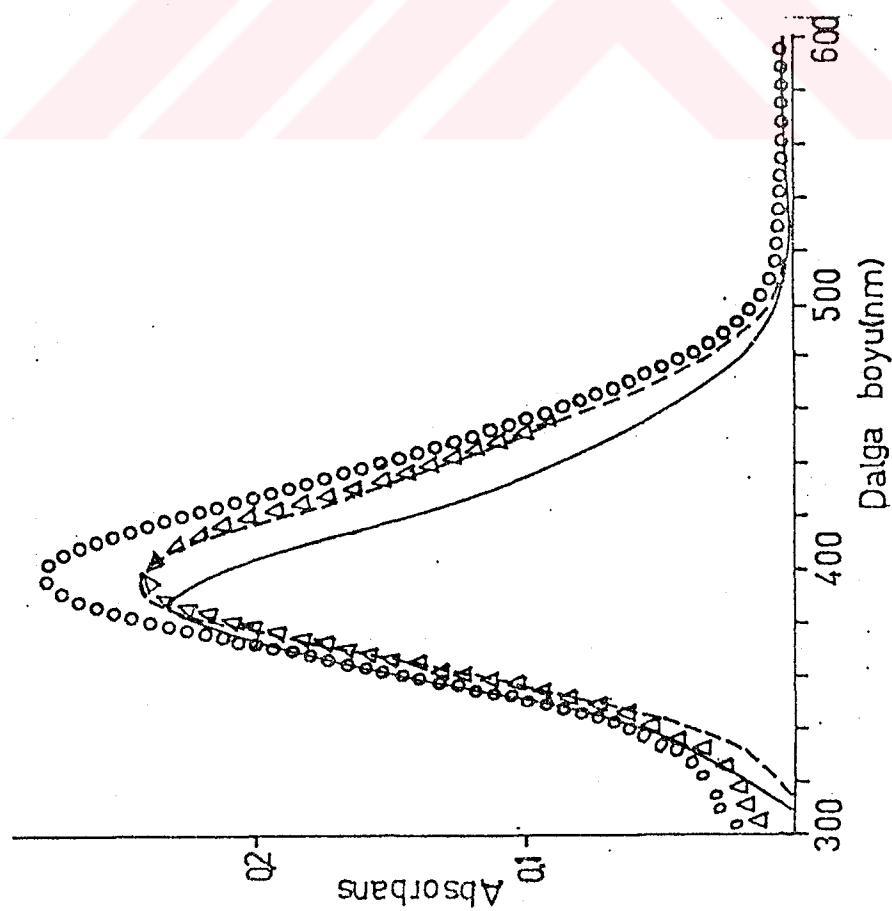
Şekil 3.19: -4'-Brom-4-metoksiazobenzen  
 -- 3'-Brom-4-metoksiazobenzen  
 oo 2'-Brom-4-metoksiazobenzen



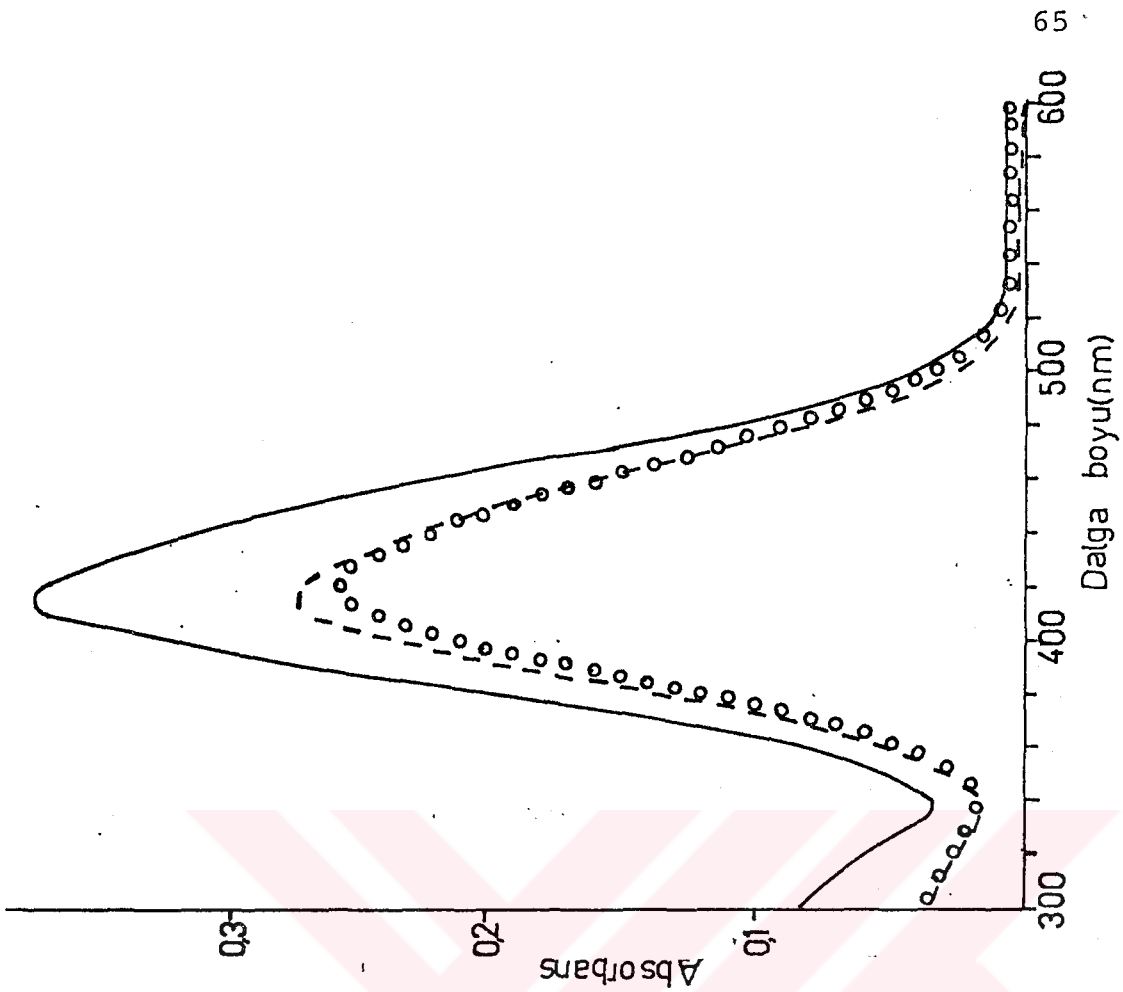
Şekil 3.20: -4'-iyot-4-metoksiazobenzen  
 --3'-iyot-4-metoksiazobenzen  
 oo 2'-iyot-4-metoksiazobenzen



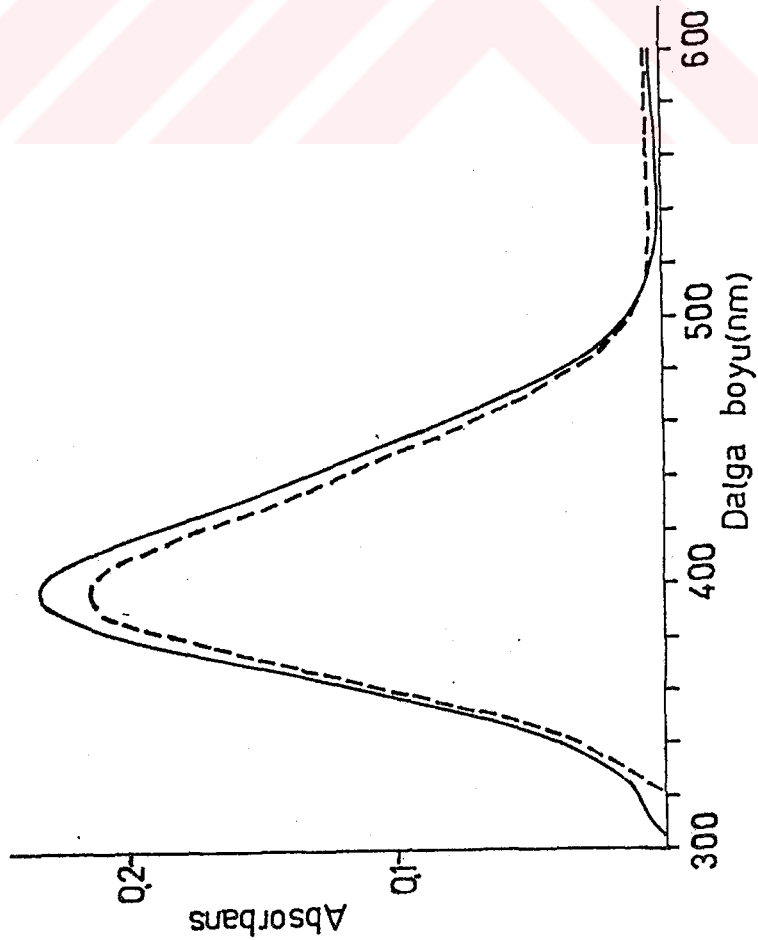
Sekil 3.22 : 4'-Brom-4-aminoazobenzen  
 -- 3'-Brom-4-aminoazobenzen



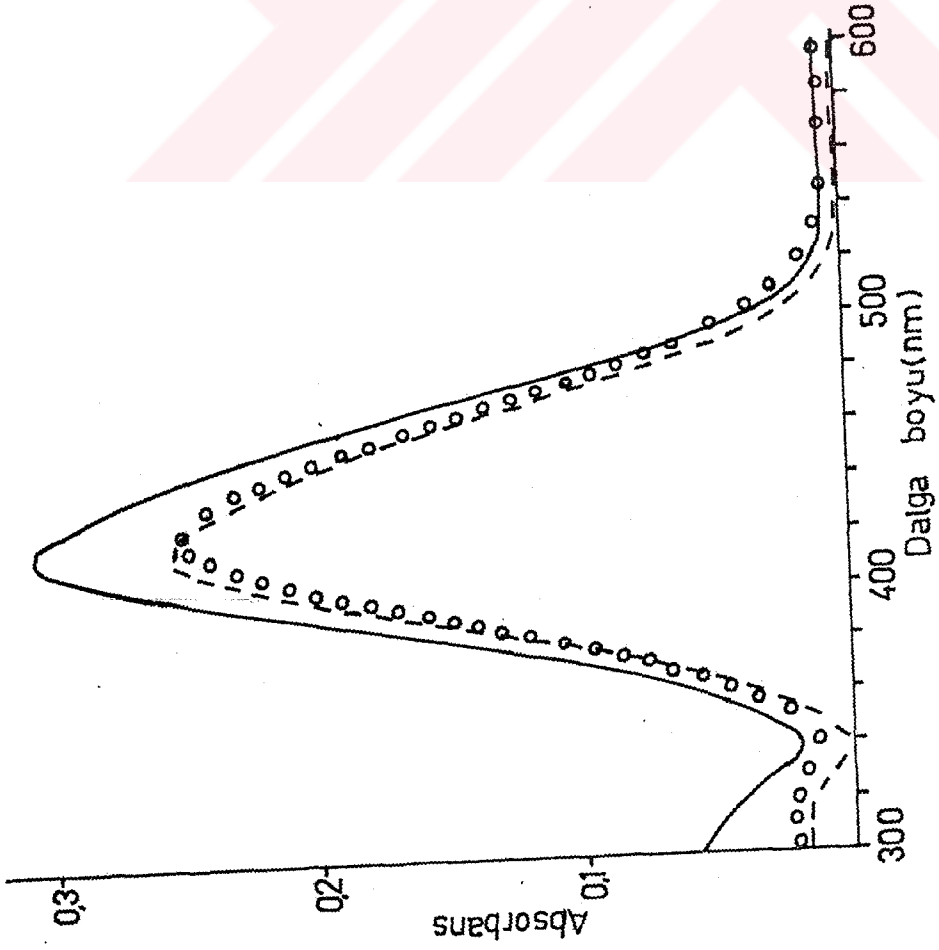
Sekil 3.21 : -p-aminoazobenzen  
 -- 4'-Klor-4-aminoazobenzen  
 .oo 3'-Klor-4-aminoazobenzen  
 ΔΔ 2'-Klor-4-aminoazobenzen



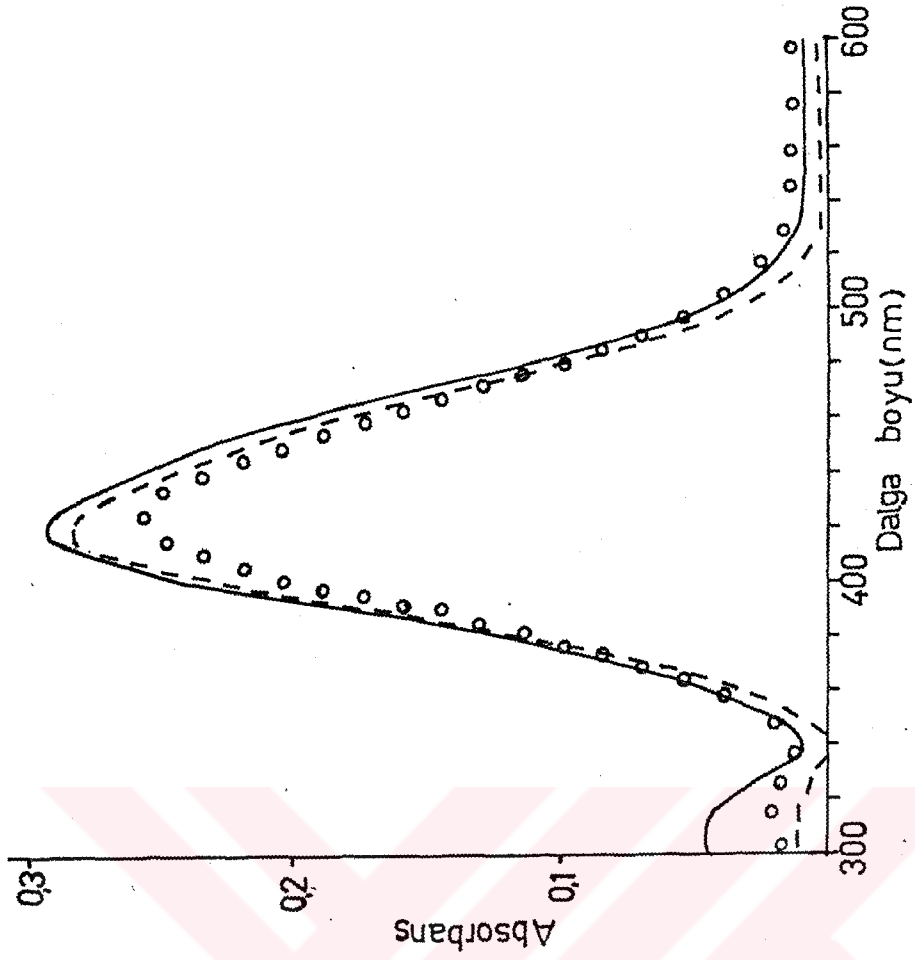
Şekil 3.24: - 4'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen  
 --- 3'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen  
 oo 2'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen



Şekil 3.23: - 4'-iyot-4-aminoazobenzen  
 --- 3'-iyot-4-aminoazobenzen



Şekil 3.25 : -4'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen  
 -- 3'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen  
 oo 2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen



Şekil 3.26 : - 4'-Iyot-4-dimetilaminoazobenzen  
 -- 3'-Iyot-4-dimetilaminoazobenzen  
 oo 2'-Iyot-4-dimetilaminoazobenzen

Elde ettiğimiz azo boyalarının ultraviyole ve görünür bölge spektrumlarını incelediğimizde en kısa dalga boyunda absorpsiyon, sübstitüent 3' pozisyonunda iken gözlenmektedir. 2' ve 4' arasında fazla bir fark gözlenmemektedir. Sübstitüent 2' pozisyonunda iken, 4' pozisyonuna göre daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır. Bu sonuç daha önce verilen çizelgelerin ve şekillerin incelenmesinden görülür.

Azobenzen türevlerinin ultraviyole ve görünür bölge spektrumları Cl, Br, I sübstitüentlerine göre incelersek  $\lambda_{max}$  sırasının I>Br>Cl olduğu aşağıda verilmiş olan çizelge ve şekillerin incelenmesinden görülür. Fakat bu fark çok fazla değildir. Halojen, 3' pozisyonunda girerse Cl, Br, I arasında hemen hemen hiç bir fark gözlenmemektedir. Bunun nedeni halojen, 3'-pozisyonunda iken -N=N-grubu ile rezonansa girememesidir.



Yukarıdaki rezonans formülündende anlaşılacağı üzere halojen 2' ve 4' de iken, ancak azo grubu ile rezonansa girebilmektedir.

Çizelge 3.15: 2'-Halojen azobenzen türevlerinin U.V. Sonuçları

Maddenin adı	$\lambda_{max}$
2'-Klor-4-hidroksiazobenzen	358
2'-Brom-4-hidroksiazobenzen	360
2'-İyot-4-hidroksiazobenzen	363
2'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	420
2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	422,5
2'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen	426
2'-Klor-4-metoksiazobenzen	350
2'-Brom-4-metoksiazobenzen	352
2'-İyot-4-metoksiazobenzen	350

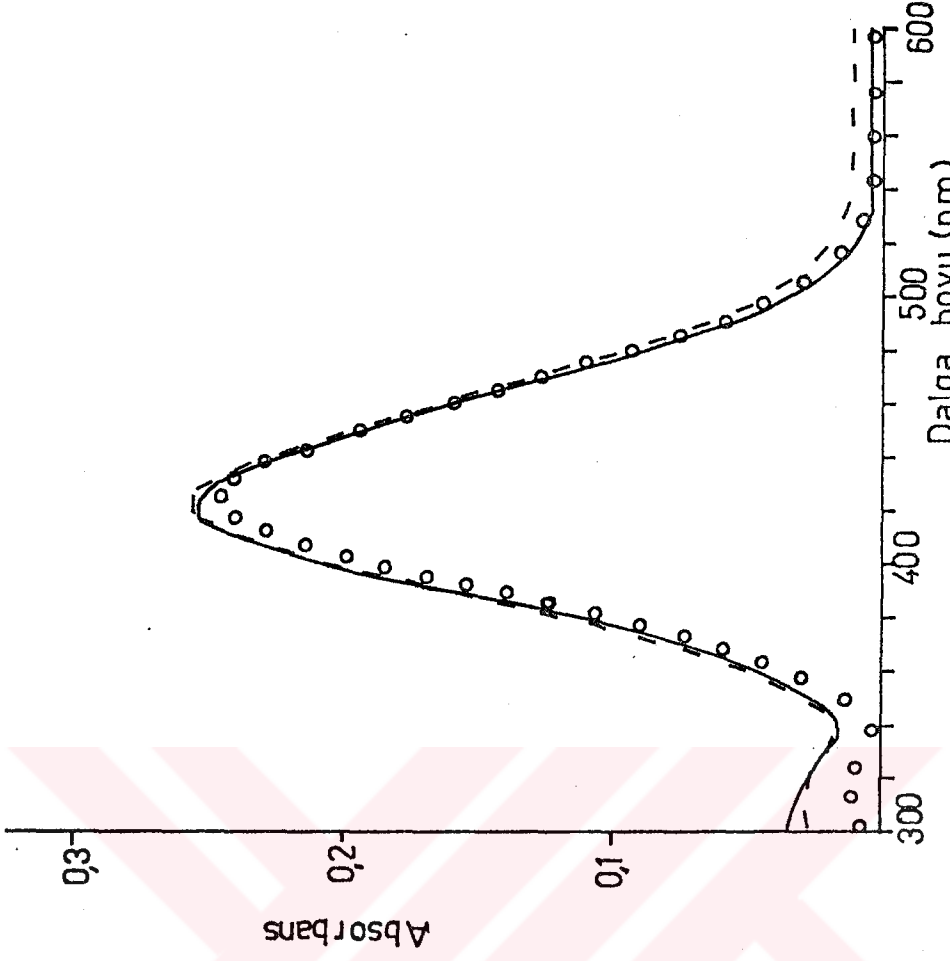
Çizelge 3.16:3'-Halojen azobenzen türevlerinin U.V.Sonuçları

Maddenin adı	$\lambda_{max}$
3'-Klor-4-hidroksiazobenzen	356
3'-Brom-4-hidroksiazobenzen	355
3'-İyot-4-hidroksiazobenzen	356
3'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	415
3'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	416
3'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen	420
3'-Klor-4-metoksiazobenzen	349
3'-Brom-4-metoksiazobenzen	348
3'-İyot-4-metoksiazobenzen	348
3'-Klor-4-aminoazobenzen	396
3'-Brom-4-aminoazobenzen	398
3'-İyot-4-aminoazobenzen	398

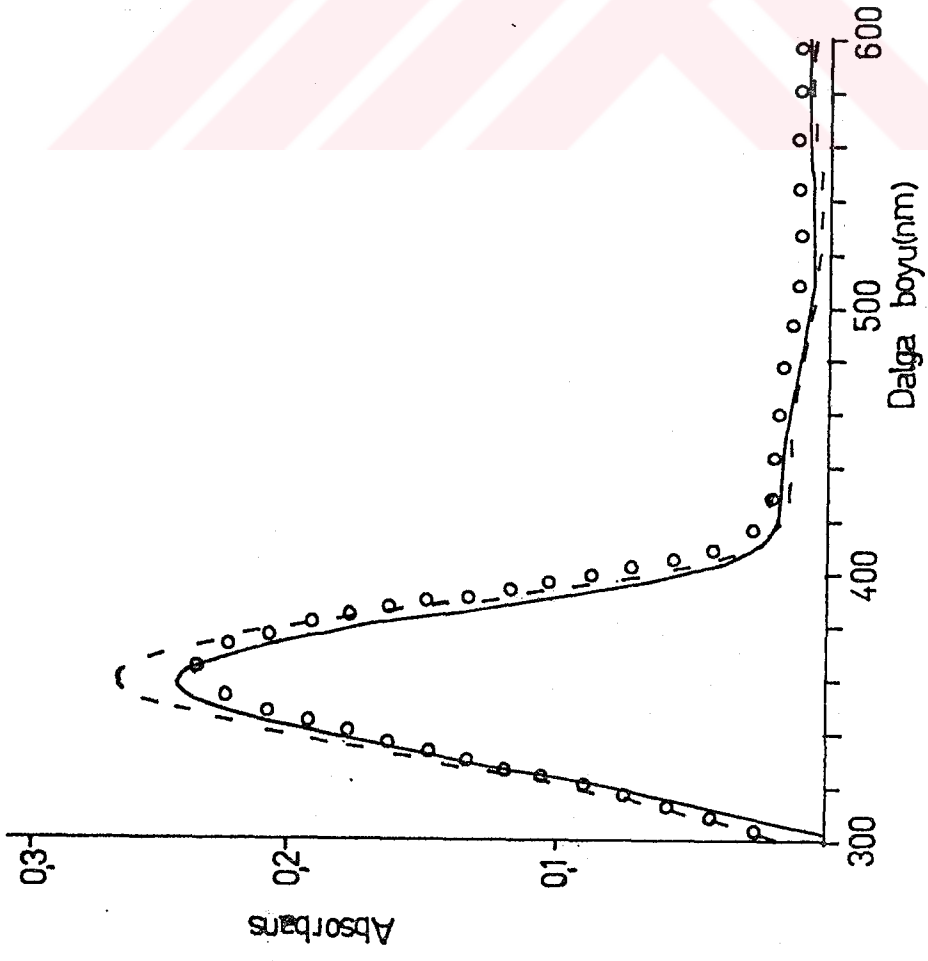
Çizelge 3.17:4'-Halojen azobenzen türevlerinin U.V.Sonuçları

Maddenin adı	$\lambda_{max}$
4'-Klor-4-hidroksiazobenzen	356
4'-Brom-4-hidroksiazobenzen	357
4'-İyot-4-hidroksiazobenzen	359
4'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen	417
4'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen	417
4'-İyot-4-dimetilaminoazobenzen	420
4'-Klor-4-metoksiazobenzen	351
4'-Brom-4-metoksiazobenzen	352
4'-İyot-4-metoksiazobenzen	354
4'-Klor-4-aminoazobenzen	396
4'-Brom-4-aminoazobenzen	397
4'-İyot-4-aminoazobenzen	399

Çizelgeyi incelediğimiz zaman  $\lambda_{max}$  değerlerinin I>Br>Cl azalmakta olduğunu görmekteyiz. Daha önce açıklandığı gibi halojen 3'-pozisyonunda iken bu sırayı görememekteyiz.

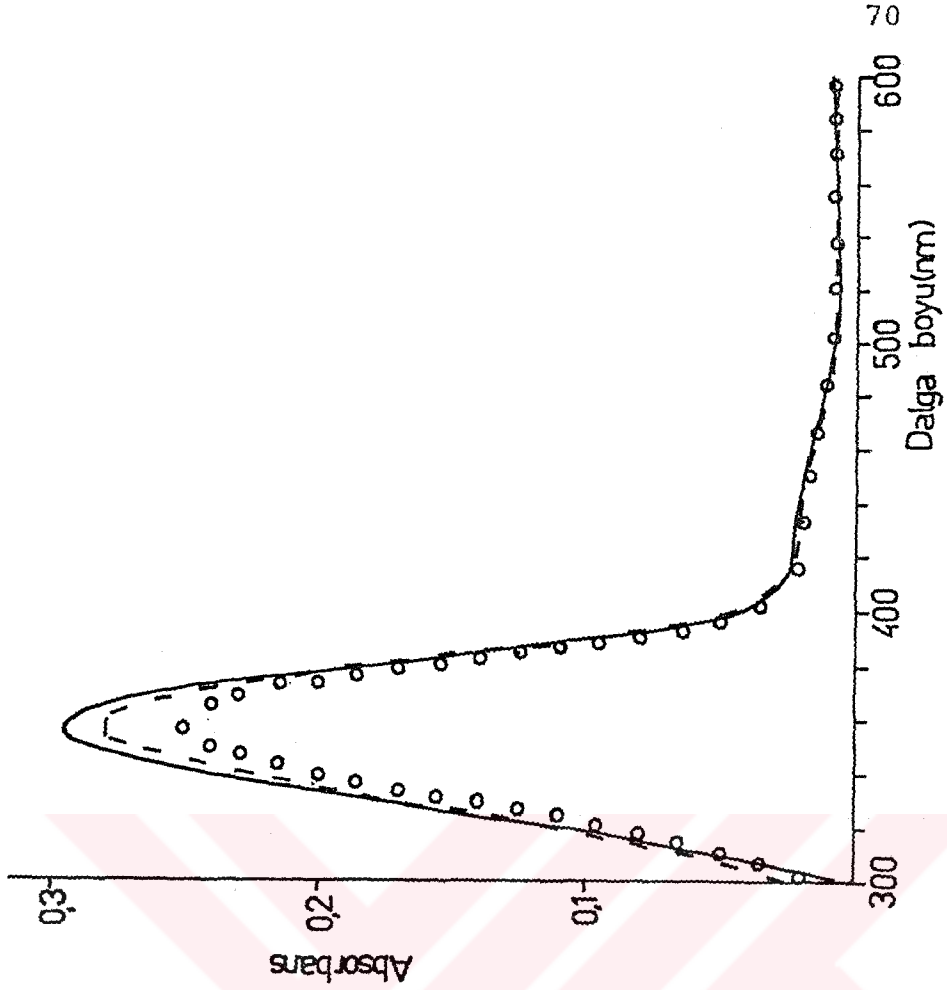


Şekil 3.28: - 2'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen  
-- 2'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen  
oo 2'-iyot-4-dimetilaminoazobenzen

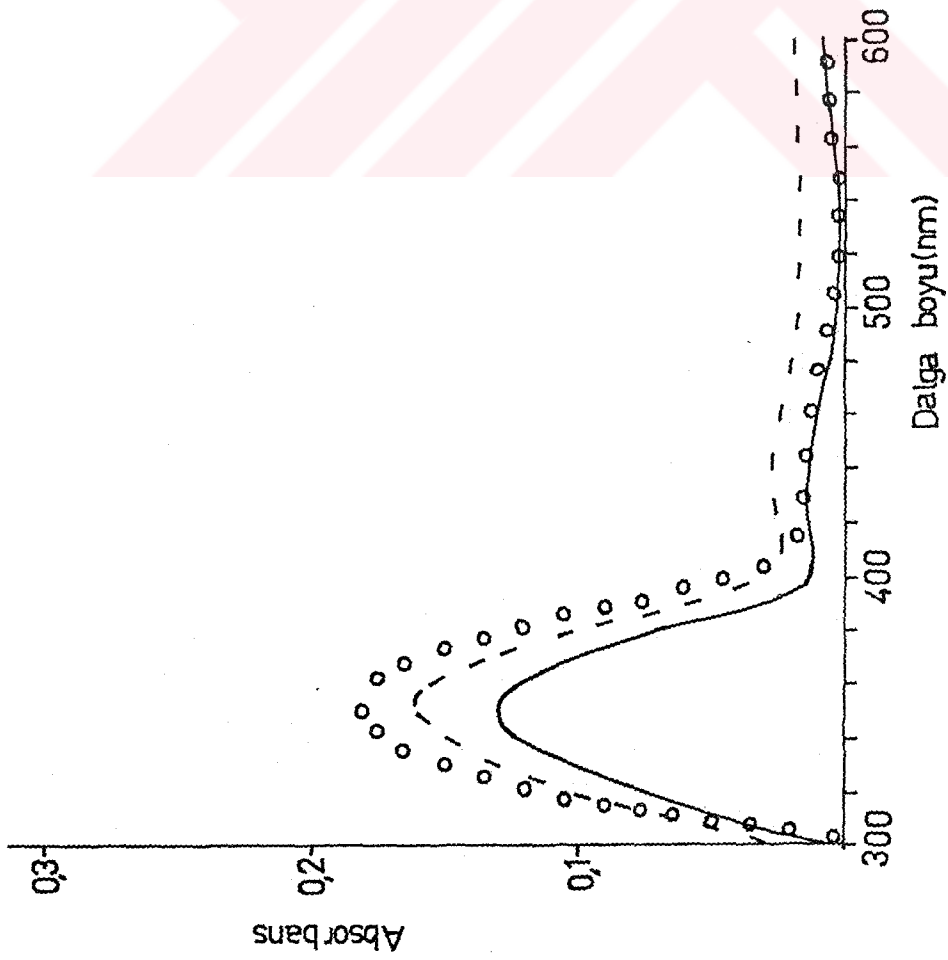


Şekil 3.27: - 2'-Klor-4-hidroksiazobenzen  
-- 2'-Brom-4-hidroksiazobenzen  
oo 2'-iyot-4-hidroksiazobenzen

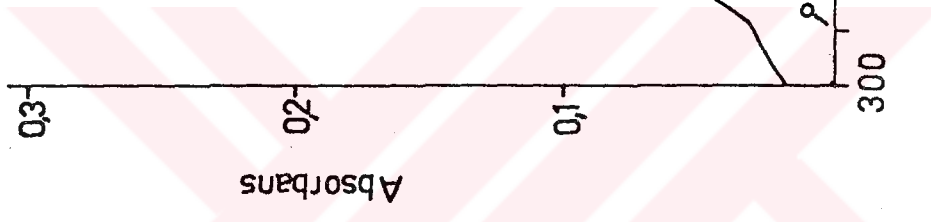




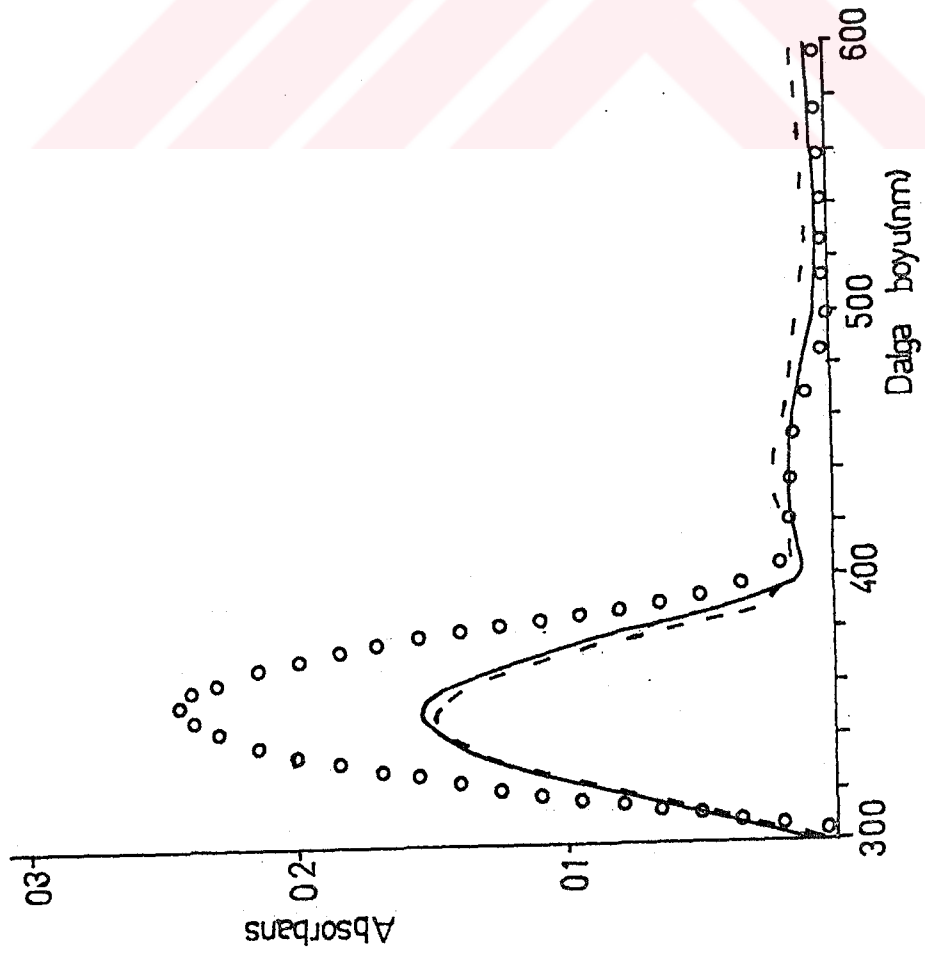
Şekil 3.30: - 3'-Klor-4-hidroksiazobenzen  
 -- 3' Brom-4-hidroksiazobenzen  
 oo 3' Iyot-4-hidroksiazobenzen



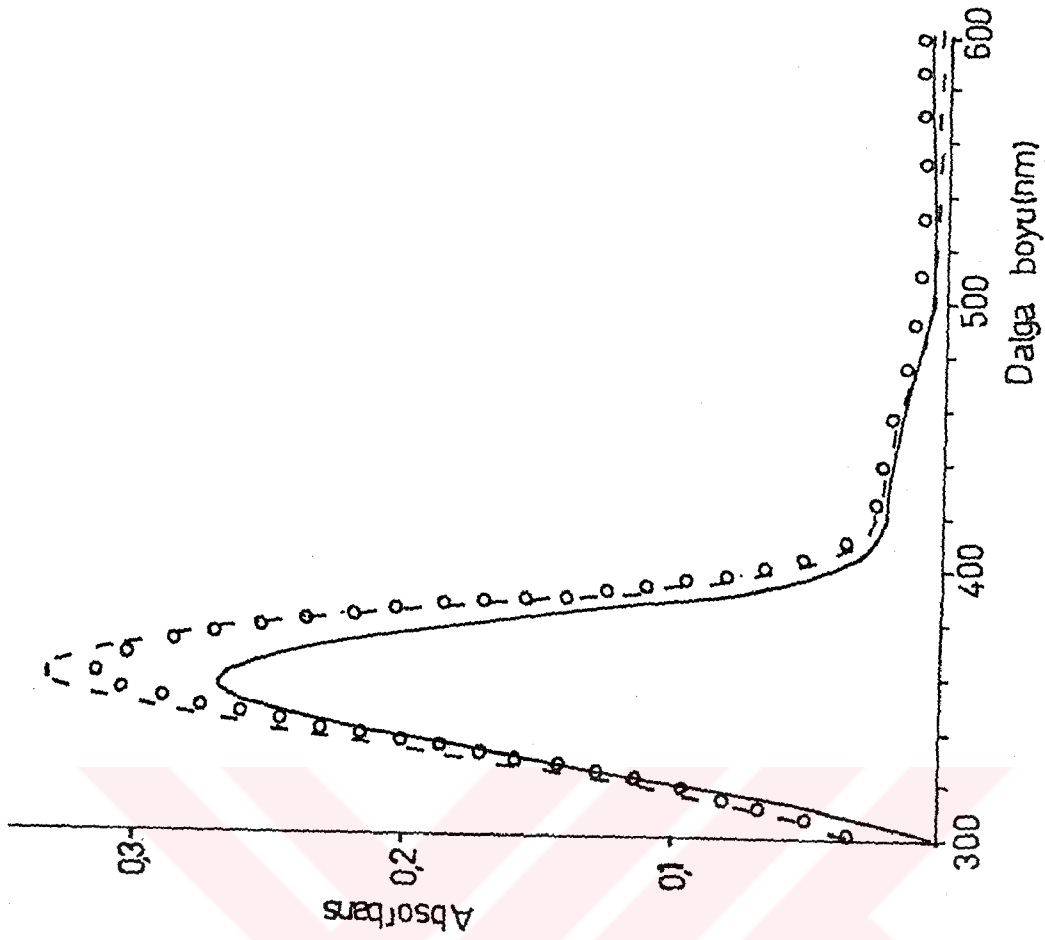
Şekil 3.29: - 2'-Klor-4-metoksiazobenzen  
 -- 2'-Brom-4-metoksiazobenzen  
 oo 2'-Iyot-4-metoksiazobenzen



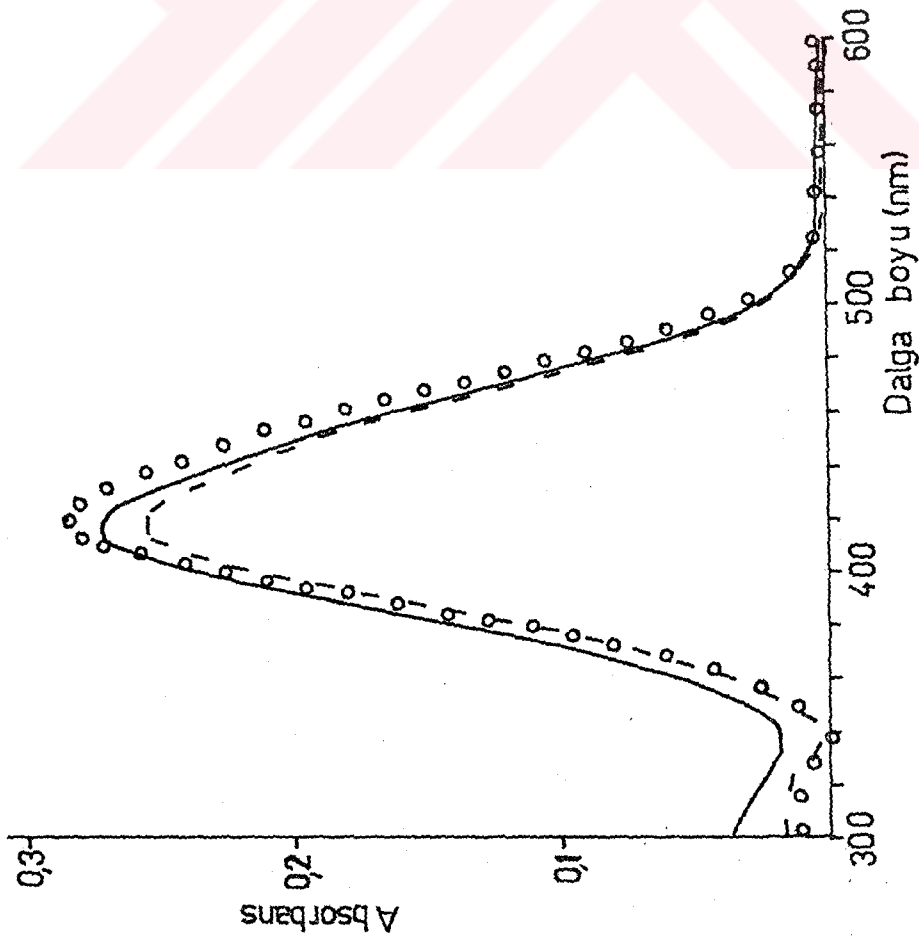
Şekil 3.32:-- 3'-Klor-4-aminoazobenzen  
 -- 3'-Brom-4-aminoazobenzen  
 oo 3'-iyot-4-aminoazobenzen



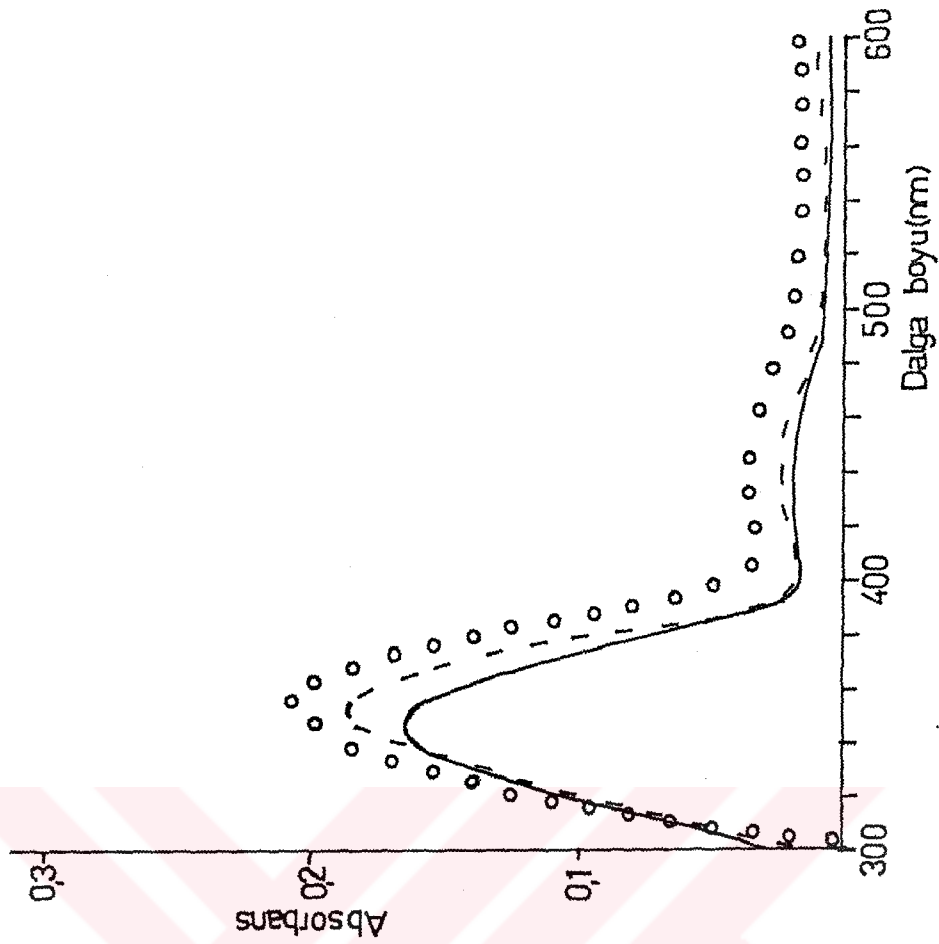
Şekil 3.31:-- 3'-Klor-4-metoksiazobenzen  
 -- 3'-Brom-4-metoksiazobenzen  
 oo 3'-iyot-4-metoksiazobenzen



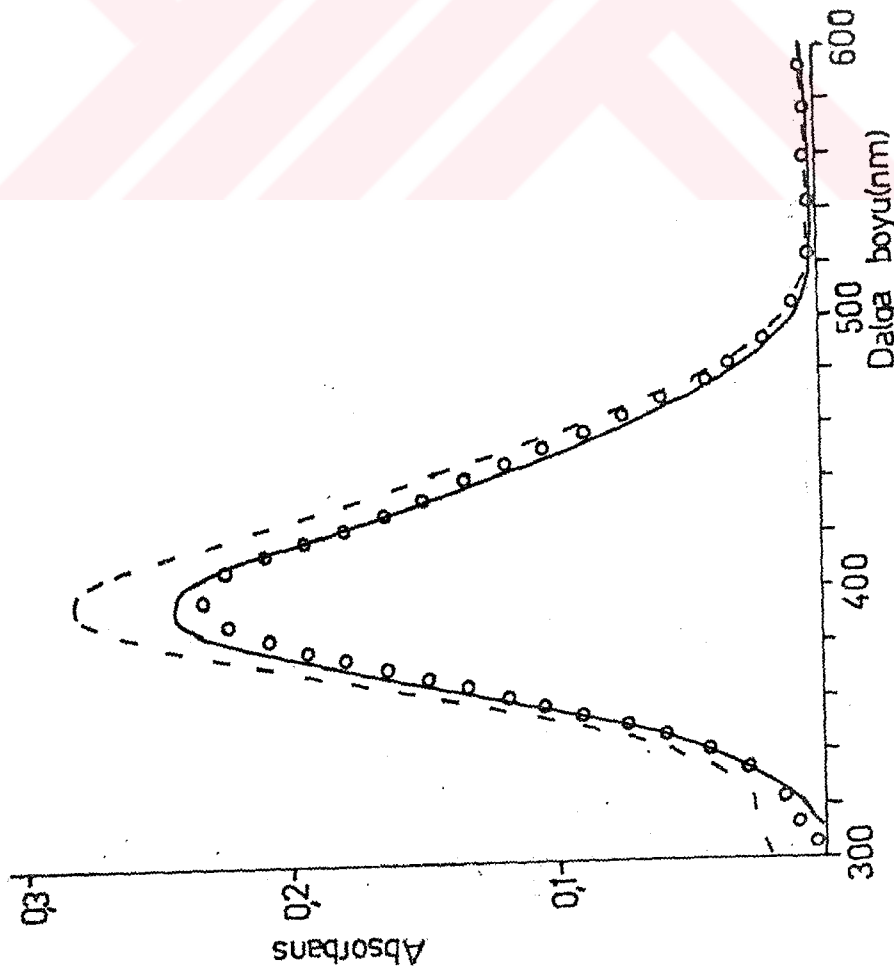
Şekil 3.34:-- 4'-Klor-4-hidroksiazobenzen  
 -- 4'-Brom-4-hidroksiazobenzen  
 oo 4'-iyot-4-hidroksiazobenzen



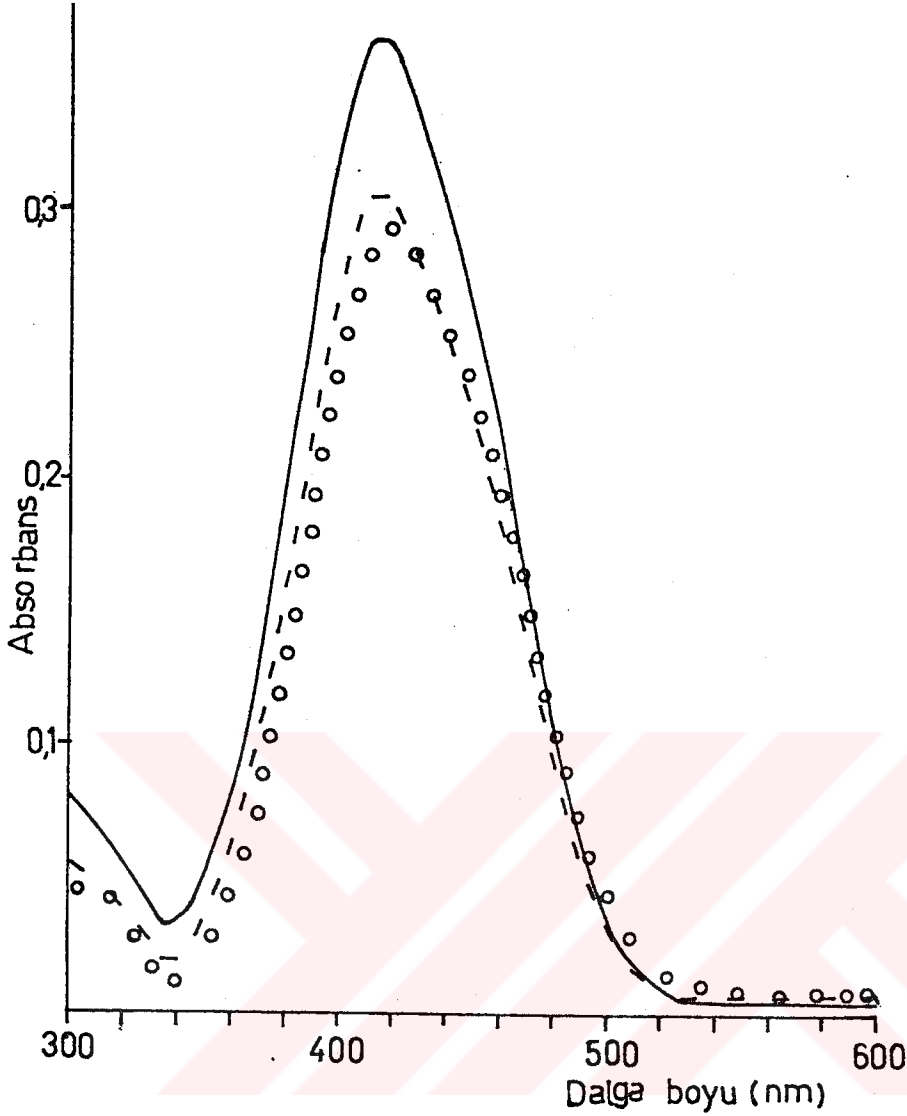
Şekil 3.33:-- 3'-Klor-4-dimetilaminoazobenzen  
 -- 3'-Brom-4-dimetilaminoazobenzen  
 oo 3'-iyot-4-dimetilaminoazobenzen



Sekil 3.36: - 4'-Klor-4-metoksiiazobenzen  
 -- 4'-Brom-4-metoksiiazobenzen  
 oo 4'-Iyot-4-metoksiiazobenzen



Sekil 3.35: - 4'-Klor-4-aminoazobenzen  
 -- 4'-Brom-4-aminoazobenzen  
 oo 4'-Iyot-4-aminoazobenzen



Şekil 3.37: - 4'-Klor-4-metoksiazobenzen  
 -- 4'-Brom-4-metoksiazobenzen  
 oo 4'-İyot-4-metoksiazobenzen

Çizelge 3.10-3.11-3.12-3.13'ü incelediğimizde halojen, 3' pozisyonunda iken en kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı görülmektedir. 2' ve 4' arasında fazla bir fark görülmemektedir. p-Metoksiazobenzen türevleri hariç, halojen 2'-pozisyonunda iken, 4'-pozisyonuna göre daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı görülmektedir.

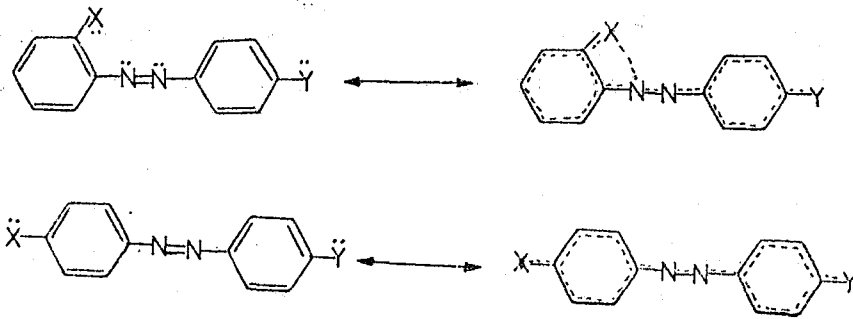
$\lambda_{max}$  sırası, mezomerik etkisi fazla olan gruplarda 4'  $\gg$  2' dür. Bunun nedeni daha önce açıklandığı gibi sübstitüent 4' pozisyonunda iken konjugasyonun daha iyi sağlanmasıdır. Konjugasyon etkisi küçük olan gruplar bulunduğu 2' ve 4'-pozisyon-

ları arasında fazla bir fark gözlenmemektedir. Hatta böyle durumlarda, 2'-pozisyonu daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır. Özellikle aforlar çözücülerde, 2'-x pozisyonu daha uzun dalga boyuna kayma göstermektedir.

	Alkol	Eter	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
2'-Klor-4-hidroksiazobenzen	355	352	352	352	352
4'-Klor-4-hidroksiazobenzen	355	353	350	350	345

(Issa, etal, 1973).

Bu sonuçtan anlaşılacağı gibi, molekül içi etkileşimlerde önemli olabilir. Bizim yaptığımız araştırma sonucunda metoksiazobenzen türevleri hariç 2'-x, 4'-x pozisyonundan daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır. Klor azobenzen türevlerindeki 2'-x, 4'-x pozisyonlarının  $\lambda_{max}$  ları arasındaki fark klor azobenzen türevlerinde, iyot azobenzen türevlerine göre daha azdır. Yani iyot azobenzenlerde 2'-x, 4'-x arasındaki fark en fazla olmaktadır. Bunun nedeni molekül içi etkileşim olabilir. x=Cl, Br, I Y=OH, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



Sübstitüent o-pozisyonunda bulunduğu zaman X ve N arasında ekstra bir rezonans meydana gelir. Bu o-pozisyonunun p-pozisyonundan daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmasına neden olmaktadır. p-Metoksiazobenzen türevlerinde 2'-x ve 4'-x pozisyon-

ları arasında fazla bir fark gözlenmemektedir. Bu 4'-x rezonans etkisi, 2'-x rezonansına yaklaşık eşit olmaktadır. Yukarıdaki açıklamalara rağmen, 2'-x ve 4'-x pozisyonları arasındaki fark çok azdır. Bu yüzden süstitüentin 2'-x veya 4'-x pozisyonlarında bulunmasının  $\lambda_{max}$  üzerine fazla bir etkisi olmadığını söyleyebiliriz.



#### 4. SONUÇLAR

- 1- p-Hidroksiazobenzen ve p-dimetilaminoazobenzen türevleri benzendiazonyum klorür ile direk etkileştirilmesinden elde edilebilmektedir.
- 2- p-Metoksiazobenzen türevleri, aynı şartlarda benzendiazonyum klorür ile direk kenetlenme tepkimesi vermemektedir. Bu yüzden p-metoksiazobenzen türevleri, p-hidroksiazobenzen türevlerinin  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  ile reaksiyonundan elde edilmektedir.
- 3- p-Aminoazobenzen türevleri de, benzendiazonyum klorür ile direk etkileştirilmesinden elde edilememektedir, çünkü diazonyum tuzu ile anilinin kenetlenmesi önce azot atomu üzerinden olmaktadır. Bu yüzden, p-aminoazobenzen türevlerini sentezleyebilmek için önce anilinin amin grubu korunmalıdır.
- 4- Sentezlenmiş olan tüm azobenzenlerin infrared spektrumlarının incelenmesinden bu maddelerin saf olduğu görülmektedir.
- 5- Literatürde fiziksel sabitleri bulunmayan azobenzen türevlerinin NMR. spektrumları incelenmesinden, bu bileşikler için önerilen yapıların doğru olduğu görülmektedir.
- 6- Bu çalışmada incelenen, halojen azobenzen türevlerinde, fonksiyonel grubun halojenin ve halojenin halka üzerindeki yerinin,  $\lambda_{\text{maximum}}$  üzerine fazla bir etkisi olmadığı ultraviyole spektrumlarının incelenmesinden görülmektedir.



## Ek Açıklamalar-A

## LAMBERT-BEER KANUNU

Bir çözeltilerden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltilerin içinde aldığı yolla, logaritmik veya üstel olarak azalır.

$$I = I_0 e^{-bl}$$

veya

$$I = I_0 10^{-al} \quad \left(a = \frac{b}{2.303}\right)$$

şeklinde gösterilir.

$I_0$  = gelen ışının şiddeti

$I$  = çözeltilerden geçen ışının şiddeti

$l$  = ışının geçtiği hücrenin kalınlığı

$a$  = çözeltilere bağlı sabit

Bu eşitlik düzenlenerek,

$$I = I_0 10^{-\xi lc}$$

şeklinde verilir. Bu eşitliğin logaritması alınır,

$$\log \frac{I_0}{I} = \xi lc$$

olur.  $\log \frac{I_0}{I}$  ye, absorpsiyon denir ve  $A$  ile gösterilir.

$$A = \xi lc$$

$c$  = çözeltilerin konsantrasyonu (M)

$\xi$  = Molar absorpsiyon katsayısıdır

Bu eşitlik yardımı ile  $A, l, c$  bilindiğinde,  $\xi$  hesaplanabilir.

## Ek Açıklamalar-B

## TEKNİK ALKOLÜN SAFLAŞTIRILMASI

Saf kalsiyum oksit bir elektrik fırınında, 6 saat kuvvetlice ısıtılır, havayla temas ettirmeden soğutulur. Bu iş alkolü kullanmadan hemen önce yapılmalıdır. 1 lt. ticari alkol, 2 lt. lik yuvarlak bir pyrex balona konur. 250 g yeni hazırlanmış CaO ilave edilir. Balona etkin bir geri soğutucu takılır, su banyosu üstünde 6 saat yavaşça kaynatılır. Bir gece dinlenmeye bırakılır. Dinlendirilen alkol su banyosu üstünde damıtılır.



## DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ

- Tüzün, C., 1978, Diazonyum tuzları ve reaksiyonları:Aromatik bileşikler, A.Ü.Fen Fakültesi yayınları,Ankara,123-139 s.
- Millar, I.T.and Springall,H.D.,1966, Azoxy and azo compounds: The organic chemistry of nitrogen, 533-580 p
- Zollinger, H.1961, Methods of preparing diazo compounds: Azo and diazo chemistry, 15 p.
- Hantzsch, A. and Lehmann, M.1901, Zur Zersetzung der diazoniumsalze durch alkohole:Berichte der deutcschen chemischen Gesellschaff,34,3337 p.
- Tüzün, C., 1978, Aromatik nitro bileşikleri:Aromatik bileşikler, A.Ü.Fen Fakültesi yayınları,Ankara,79-86 s.
- Martynoff,M.,1951, synthese des azoiques aromatiques: (azocarbures,hydroxyazoiques,aminoazoques) Bulletin dela Societe chimio ve de france,214 p.
- Gries,P., 1876, Neue untersuchungen über diazoverbindungen zur constitutien des diazobenzoestiure-verbindingen: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaff,9,1659 p.
- Locher, M., 1888, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaff, 21,911
- Holt, P.F., 1952, studies on cancinolytic compounds:Journal of the american chemical society, Vol 74,4251 p.
- Bamberger, E., 1900, Notiz über die umlagerung von azoxybenzol: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaff,33,3192
- Zollinger,H.,1961, Coupling of aromatic compounds: Azo and diazo chemistry, 210-211p.
- Zollinger,H., 1961 The Light absorption of azo compounds: Azo and diazo chemistry, 311-322p.
- Graebe, C. and Liebermann, C. 1894, Darstellung von O-amino-benzophenon und synthese von acridon: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaff,27,3483 p.

## DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (Devam ediyor)

- Green, A., 1898, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 30, 3097
- Burry, C.R., 1935, Auxochromes and resonance: Journal of the American chemical society, Vol 57, 2116 p.
- Braude, E.A., 1949, studies in light absorption: Journal of the chemical society, 1902 p.
- Maier, W., Saupe, A. and Englert, A., 1957, Zeitschrift für physik chemie, 10, 273 p.
- Jaffe, H.H., Yeh, S.J., Gordner, R.W. 1957, Tautomeric equilibria: The Journal of Organic Chemistry, Vol 22, 1281.
- Burawoy, A., 1939, The light absorption of organic compounds and nature of unsaturated Linkages: Journal of the chemical Society, 1177 p.
- Donald, L., Gary, M.L. and Georg, S.K., 1979, The effect of conjugation on alkenes: Introduction to spectroscopy, 193-196p.
- Burawoy, A., 1937, Studies in the light absorption of organic compounds, part VII, Azo-compounds: Journal of the chemical society, 1865 p.
- Kuhn, H., 1950, Licht absorption organischer farbstoffe: Chimia, 4, 203
- Kuhn, H., 1955, Lichtabsorption organischer farbstoffe: Chimia, 9, 237 p.
- Platt, J.R., 1951, Isoconjugate spectra and variconjugate sequences: The Journal of chemical Physics, 19, 101p.
- Vogel, A.I., 1966 Elementary practical organic chemistry, Part I, Second edition, 279 p.
- Oskay, E., 1976, Organik preparatlar: Genel Organik Kimya H.Ü.Yayınları, A.29, Ankara, 255, 279 s.

## DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (Devam ediyor)

- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., Özgüner, S., 1978, Organik Sentez: Denel Organik Kimya, A.Ü.Yayınları, Ankara, 308-310s.
- Müller, E., 1965, Kupplung von diazoniumsalzen mit aminobenzol-derivaten: Methoden der organischen chemie, 242p.
- Yamamoto, S., Nishimura, N. and Hasegawa, S., 1971, Steric effects azo compounds: Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol 44, 2018-2025p.
- Smith, P.A.S., 1965, Diazonium, azo and azoxy compounds and azine oxides: Open-chain nitrogen compounds, vol. 2, 276p.
- Issa, I.M., and Issa, R.M. Mahmoud, M.R. and Temerik, Y.M., 1973, Studies on azo compounds: zeitschrift für physik chemie, Leipzig, 253, 284-299.
- Sawicki, E., 1957, Physical properties of amino azobenzene dyes: Journal of the chemical society, 915-919 p.
- Griffiths, J. and Roozpeikar, B., 1976, synthesis and electronic absorption spectra of dicyano derivatives of 4-diethylaminoazobenzene: Journal of the Chemical Society, Perkin I, 42 p.