

2,3-NAFTALİNDİOL TÜREVİ BAZI AZO BİLEŞİKLERİ, METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDESİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, 2-hidroksi-5-kloranilin ve 2-hidroksi-5-nitroanilin diazolanması ve 2,3-dihidroksinaftaline kenetlenmesi ile önce monoazo boyarmaddeleri elde edildi, ardından da elde edilen monoazo boyarmaddeleri tekrar diazolanmış 2-hidroksianilin türevleri ile etkileştirilerek bisazo boyarmaddeleri ve bunların türevleri elde edildi. Elde aşaması dört basamakta gerçekleştirildi. Birinci basamakta, anilin türevinin doğrudan diazolanma yöntemi ile diazolanılarak çöktürme işlemi gerçekleştirildi. İkinci basamakta, katı haldeki diazonyum tuzlarının 2,3-dihidroksinaftaline kenetlenmesi işlemi gerçekleştirilerek monoazo boyarmaddeleri elde edildi. Üçüncü basamakta, elde edilen monoazo boyarmaddeleri anilin türevi diazonyum tuzları ile etkileştirilerek bisazo boyarmaddeleri elde edildi. Dördüncü basamakta ise elde edilen monoazo ve bisazo boyarmaddelerinin 1:2 demir kompleksleri elde edildi.

Elde edilen monoazo, bisazo boyarmaddeleri ve demir komplekslerinin saflık kontrolleri erime noktası tayini ile gerçekleştirildikten sonra yapıları UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve termik analiz teknikleri ile incelendi.

Monoazo ve bisazo boyarmaddelerde bulunan orto- yerlerindeki hidroksil gruplarının kaynaklara uygun olarak azo-hidrazon tautomer yapılarını meydana getirdiği spektroskopik yöntemlerle belirlendi.

Monoazo ve bisazo boyarmaddelerinin demir komplekslerinin manyetik duyarlılıkları ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Bütün komplekslerin paramanyetik olup, oktahedral geometriye sahip olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Azo, diazen, *o,o'*-dihidroksiazo, monoazo boyarmadde, bisazo boyarmadde, boyarmaddeler, demir kompleksi

AN INVESTIGATIONS OF SYNTHESIS AND SPECTROSKOPIC PROPERTIES OF SOME AZO DYES WITH 2,3-NAFTALENEDIOL DERIVATIVES AND THEIR COMPLEXES

ABSTRACT

In this study, at first monoazo dyes and their derivatives have been synthesised by the coupling of 2,3-dihydroxynaphthalene with diazonium salts of the 2-hydroxy-5-chloroaniline and 2-hydroxy-5-nitroaniline and then bisazo dyes and their derivatives have been synthesised by the reaction of monoazo dyes with diazotized 2-hydroxyaniline derivatives. The syntheses has been carried out in four steps. In the first step, diazonium salts have been precipitated by diazotization of aniline derivatives by using direct methods. In the second step, monoazo dyes have been synthesised by the coupling of precipitated diazonium salts with 2,3-dihydroxynaphthalene. In third step, bisazo dyes have been synthesised by the coupling monoazo dyes with diazonium salts of aniline derivatives. In the last step, 1:2 iron complexes of monoazo and bisazo dyes have been synthesised.

After the purity control of the monoazo, bisazo dyes and their iron complexes by melting points, the structures of these dyes and theirs complexes have been determined by employing UV-VIS, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, elemental analysis, thermal analysis.

Spectroscopic data reveals that hydroxy groups at ortho positions create azo-hydrazo tautomer structures and this in agreement with literature data.

Magnetic susceptibilities of the monoazo and bisazo complexes were measured and their spin magnetic moments calculated. All of the complexes found to be paramagnetic and they all show an octahedral symmetry around iron.

Key Words: Azo, diazene, *o,o'*-dihydroxyazo, monoazo dyes, bisazo dyes, dyes, iron complexes

1.GİRİŞ

Başta tekstil olmak üzere; kağıt, plastik, deri, kozmetik, mürekkep ve besin endüstrisi gibi değişik alanlarda çeşitli maddelerin çekiciliğini arttırmak ve göze hoş görünmelerini sağlamak için cisimlerin renklendirilmelerinde kullanılan bileşiklere genel olarak BOYARMADDE adı verilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Doğal boyarmaddelerin tarihi M.Ö.2650 yıllarına kadar gitmekle birlikte, genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum ve meyve gibi kısımlarından ve de maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan, basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirdi (Özgirgin, 1986; Başer ve İnanıcı, 1990).

Doğal boyarmaddelerin en önemlilerinden biri olan ve latince'de Rubai tinctorum adı verilen kök boyarmadde Türk kırmızısı adıyla tanınmış kırmızı renkteki bir alizarin boyarmaddesidir. Diğer bir önemli kırmızı renkteki boyarmadde ise kermes (Coccus ilicis) isimli bir böcekten elde edilen ve son derece pahalı olan kermesik asit adlı bir alizarin türevi boyarmaddedir (Başer ve İnanıcı, 1990; Glover ve Pierce 1993). En çok tanınan bitkisel bir boyarmadde de çivit otundan (İsatis tinctoria) elde edilen mavi renkli indigo boyarmaddesidir (Taylor, 1990). Yine erguvan veya mor renk ise Purpura ve Murex adı verilen kabuklu deniz hayvanlarından elde edilen bir indigo türevi boyarmaddedir (Başer ve İnanıcı, 1990; Taylor, 1990; Glover ve Pierce, 1993). Muhabbet çiçeği (Reseda luteola) bitkisinden elde edilen luteolin ise sarı renkli bir boyarmaddedir (Taylor, 1990). Soğanlı ve güzel bir bitki olan safran (cracus) yapraklarından, kumkuma (Zerdaçav) bitki köklerinden ve üzüme benzeyen meyvelerden elde edilen Çehri'de bitkisel sarı renkli bir boyarmaddedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Sentetik boyarmaddelerin elde edilmesi ise 1771 yılında Woulfe'nin, indigo ile nitrik asidin tepkimesinden elde ettiği pikrik asiti ipek boyamasında kullanılması ile başlamıştır. 1854 yılında Runge taş kömürü katranından anilin siyahını elde etmiş fakat pratik bir öneme sahip olmamıştır. 1856 yılında İngiliz Perkin, toluidin ihtiva eden anilinden Mauvein'i elde etmiştir. Bu madde ilk sentetik ve teknik öneme sahip olan boyarmaddedir. 1959 yılında Natanson tarafından fuksin elde edilmiş ve daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar pratiğe uygulanabilmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Organik boyarmadde kimyasının başlangıç zamanları olan 1858 yılında Peter Griess aromatik diazo bileşiklerini elde etmiş (Zollinger, 1961) ve ardından da 1864'de diazonyum tuzlarını kenetleyerek azo boyarmaddelerini elde etmiştir (Venkataraman, 1970). Bu tarihten sonra krisoidin (2,4-diaminoazobenzen), parared (4-nitrofenilazo-2-naftol) gibi çok sayıda azo boyarmaddesi üretilmiştir. 1880 yılında tekstil ürünleri üzerinde azo boyarmaddesi oluşturma yöntemi geliştirilmeye başlanmış olup, pamuklu tekstil ürünleri önce bazik β -naftol çözeltisi ile muamele edilmiş; sonra anilin, toulidin, naftilamin ve aminoazobenzenin diazonyum tuzu çözeltileri ile etkileştirilerek pamuklu tekstil ürünü üzerinde azo boyarmaddeleri meydana getirilmiştir (Gümrükçüoğlu ve Kocaokutgen, 1990).

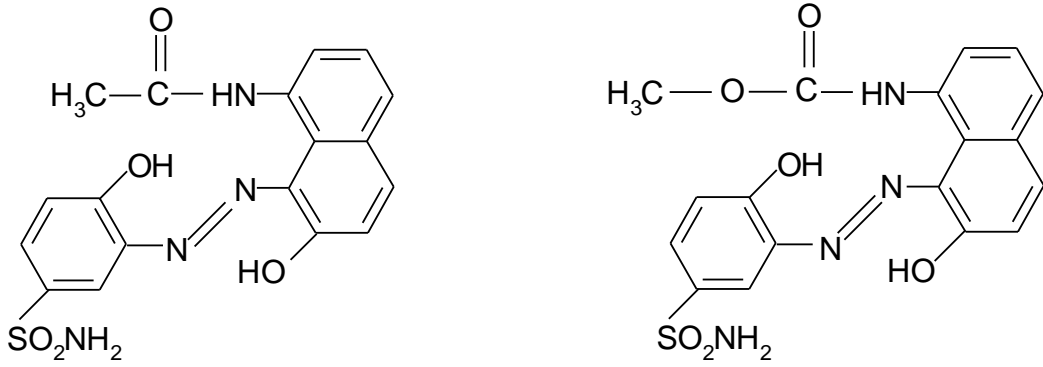
1912 yılında salisilik asit içeren azo boyarmaddelerinin metal komplekslerinin elde edilmesiyle metal kompleksli boyarmaddeler üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmış ve bunu izleyen yıllarda *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddelerinin metal kompleksleri elde edilmiştir. Böylece bir mol metal iyonu ile bir mol boyarmaddenin etkileştirilmesi ile 1:1 metal kompleks boyarmaddeler sınıfı geliştirilmiştir (Venkataraman, 1970). 1919 yılında İsviçre'den CIBA ve Almanya'dan IG firmaları tarafından tanıtılan Neolan ve Platin Fast adındaki bir dizi 1:1 azo boyarmaddelerinin krom kompleksleri ile mükemmel haslık özelliklerine sahip boyarmaddeler elde edilmiştir. 1930'ların sonunda Alman boyarmadde endüstrisi, bir dizi 1:2 krom komplekslerinin ilk örneğini tanıtmıştır. Bu boyarmaddelerin tarihi gelişimi Schetty tarafından çok iyi bir şekilde incelenip düzenlenmiştir (Özkınalı, 2002). 1949 yılında 1:2 metal kompleks boyarmaddeler, 1950'den sonra çeşitli heterosiklik bileşiklerden reaktif boyarmaddeler elde edilerek, haslık özellikleri çok daha yüksek olan boyarmaddeler üretilmiştir (Gümrükçüoğlu ve Kocaokutgen, 1990).

Günümüzde 2000'den fazla farklı azo boyarmaddeleri üretilmektedir. Bu azo boyarmaddeleri tekstil, kağıt, plastik, deri, kozmetik, mürekkep ve besin endüstrisi gibi değişik alanlarda çeşitli maddelerin çekiciliğini ve dayanıklılığını artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca boyarmaddeler ve boyarmadde kompleksleri biomedikal araştırmalar, organik sentezdeki ileri uygulamalar, ink-jet yazıcılar, fotokopi ve lazer yazıcıları, sıvı kristal, termal transfer baskı boyarmaddeleri gibi ileri teknoloji alanlarında kullanılmaktadır (Kocaokutgen, 1995; Erdem ve ark, 2007).

Çok hızlı gelişme gösteren boyarmadde endüstrisi, günümüze kadar çok değişik türde boyarmaddelerin yapılmasına yol açmıştır. Bunların en önemlilerinden biri *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddeleri ve metal kompleksleridir (Başer ve İnanıcı, 1990).

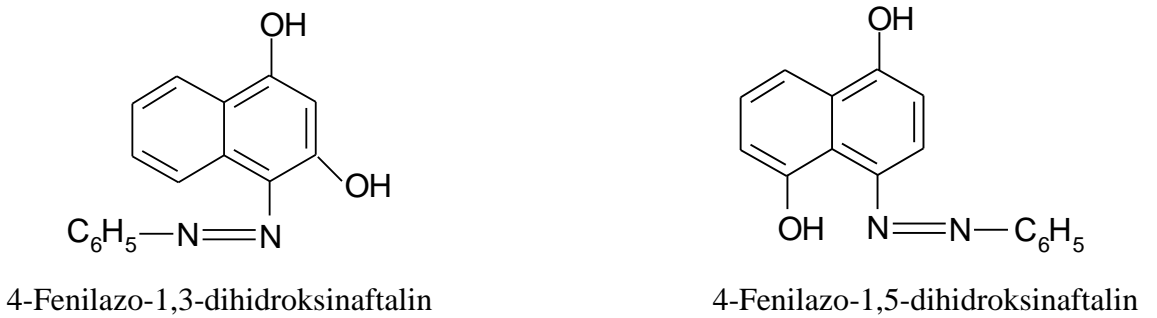
o,o'-Dihidroksiazo boyarmaddeleri ve bunların krom ve kobalt gibi metal kompleksleri elektrofotografi alanında kullanılmakla birlikte, protein ve poliamit lifleri üzerinde de oldukça iyi yıkama ve ışık haslığı özelliğine sahip boyarmaddelerdir (Hsieh, 1990; Wang, 1991).

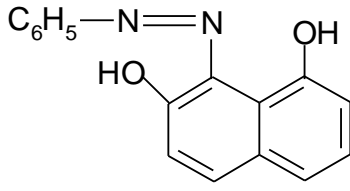
Şekil 1.1'deki boyarmaddeler ve metal kompleksleri, doğal yada sentetik poliamit materyallerinin boyanması ve baskısı için uygun olup, aynı zamanda bu boyarmaddelerden, baskı hamurları ve viskoz sıvılar hazırlanabilmektedir (Beffa, 1984).



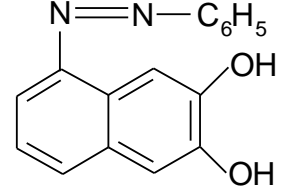
Şekil 1.1 *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmaddeleri

Şekil 1.2'deki dihidroksinaftalin türevi azo bileşikleri plastikler için ışık soğurucu, diasetat lifleri ve poliesterler için renk değiştirici, ilaçlarda antienflamatuvar (yangı engelleyici) ve aynı zamanda da iz elementlerin tayini için elektroanalitik madde olarak kullanılmaktadır (Saad, Hamed ve El-Faham, 1996).

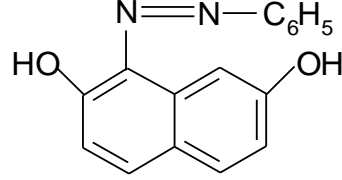




1-Fenilazo-2,8-dihidroksinaftalin



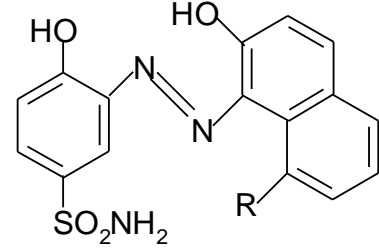
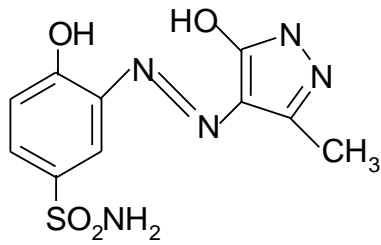
1-Fenilazo-2,3-dihidroksinaftalin



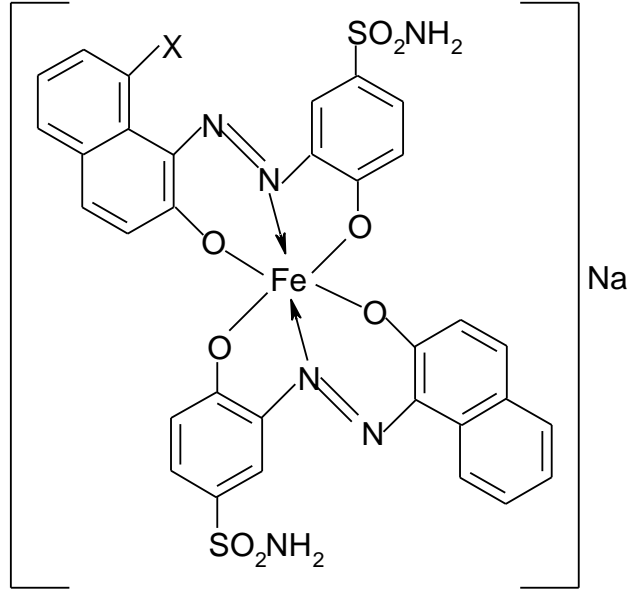
1-Fenilazo-2,7-dihidroksinaftalin

Şekil 1.2 Dihidroksinaftalin türevi azo bileşikleri

Son on yılda çevre ile dost boyarmaddelerin gelişiminde ve kullanımında büyüme gözlenmiş olup, krom, kobalt ve nikel gibi metallerin yerini demir ve alüminyum gibi metaller almaya başlamıştır. Demir kompleks boyarmaddelerin hazırlanmasında kullanılan bazı ligandlarının yapısı **Şekil 1.3'**de görülmektedir. (Szymczyk ve ark, 2007).

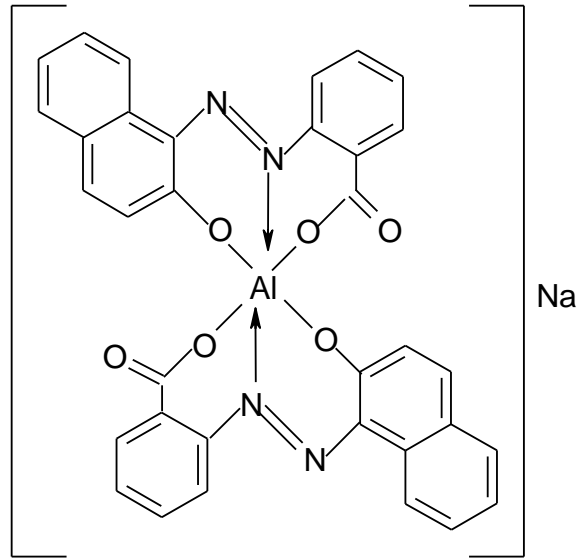
**Şekil 1.3** Demir kompleks boyarmaddelerin hazırlanmasında kullanılan bazı ligandlar

Şekil 1.4'deki 1:2 demir kompleks azo boyarmaddesi yeşil-kahveden sarı kahveye renkler veren, protein ve poliamit liflerinin boyanmasında kullanılan bir boyarmaddedir (Szymczyk ve Freeman, 2004).



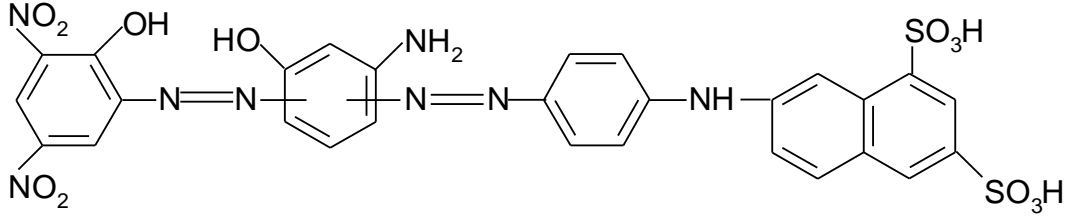
Şekil 1.4 1:2 Demir kompleks azo boyarmaddeleri, X = H, NHCOR

Şekil 1.5'deki *o*-hidroksi-*o'*-karboksiazo ligandı içeren alüminyum kompleksi, ağır metal kompleksleri yerine daha az olumsuz etkilere sahip bir boyarmaddedir (Szymczyk ve Freeman, 2004).



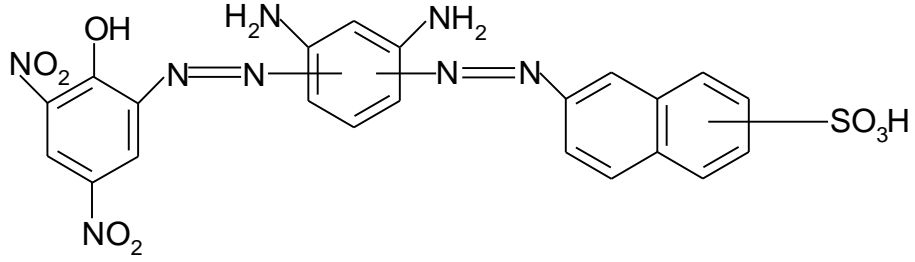
Şekil 1.5 *o*-Hidroksi-*o'*-karboksiazo ligandı içeren alüminyum kompleksi,

Şekil 1.6'daki disazo ligandların nikel kompleksi deri üzerinde ıslak kahve gölgelikler veren ve yüksek ışık haslığına sahip olan kompleks bir boyarmaddedir (Szymczyk ve Freeman, 2004).



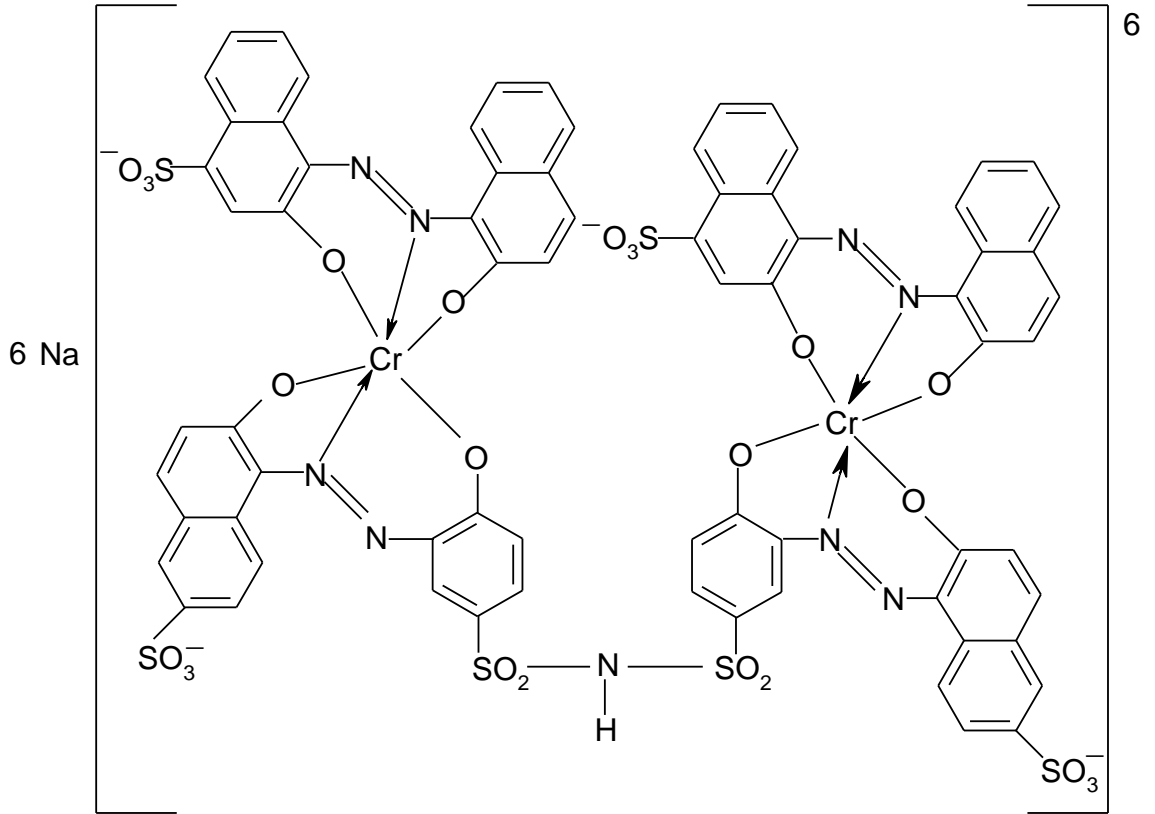
Şekil 1.6 Nikel kompleksi oluşturabilecek disazo ligandı

Şekil 1.7'deki disazo ligandların demir kompleksi deri üzerinde yeşilimsi kahve gölgeler veren kompleks bir boyarmaddedir (Szymczyk ve Freeman, 2004).



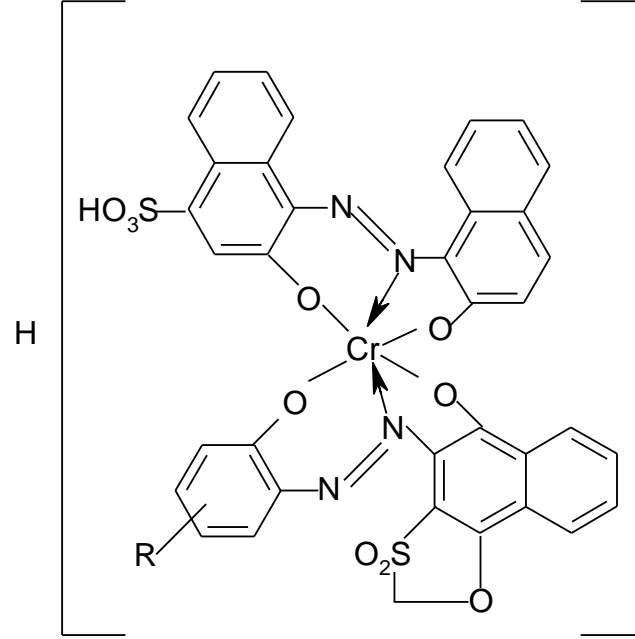
Şekil 1.7 Demir kompleksi oluşturabilecek disazo ligandı

Şekil 1.8'deki *o,o'*-dihidroksiazo ligandı içeren krom kompleksi deri boyamacılığında kullanılan, kırmızımsı mavi renkte bir boyarmaddedir (Fabia ve Schlesinger, 1984).



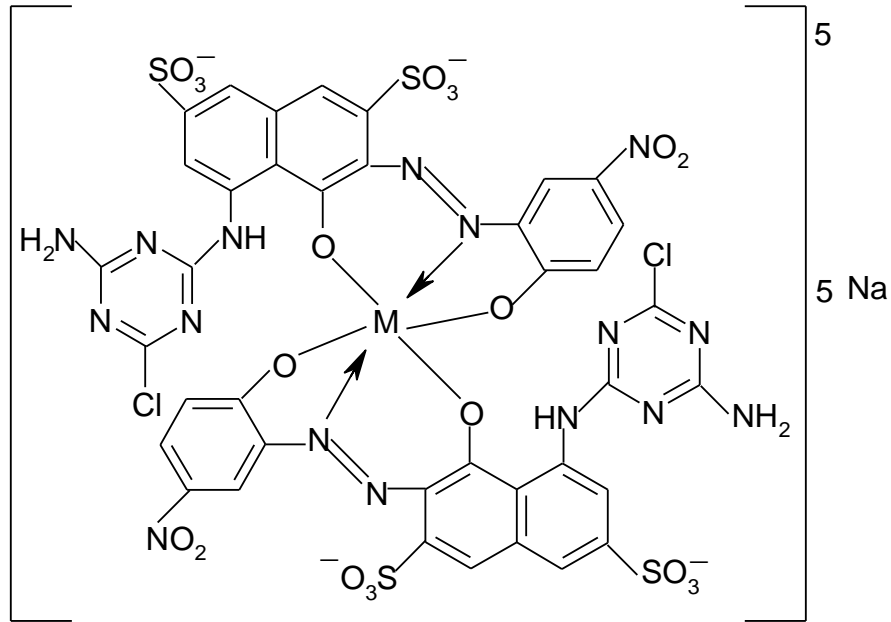
Şekil 1.8 *o,o'*-Dihidroksiazo krom kompleksi

Şekil 1.9'daki asimetrik 1:2 krom kompleks azo boyarmaddesi, poliamit ve yün boyanmasında kullanılan, siyah ve koyu mavi renkte bir boyarmaddedir (Walter, 1983).



Şekil 1.9 Asimetrik 1:2 krom kompleks azo boyarmaddesi, R = 4- Cl

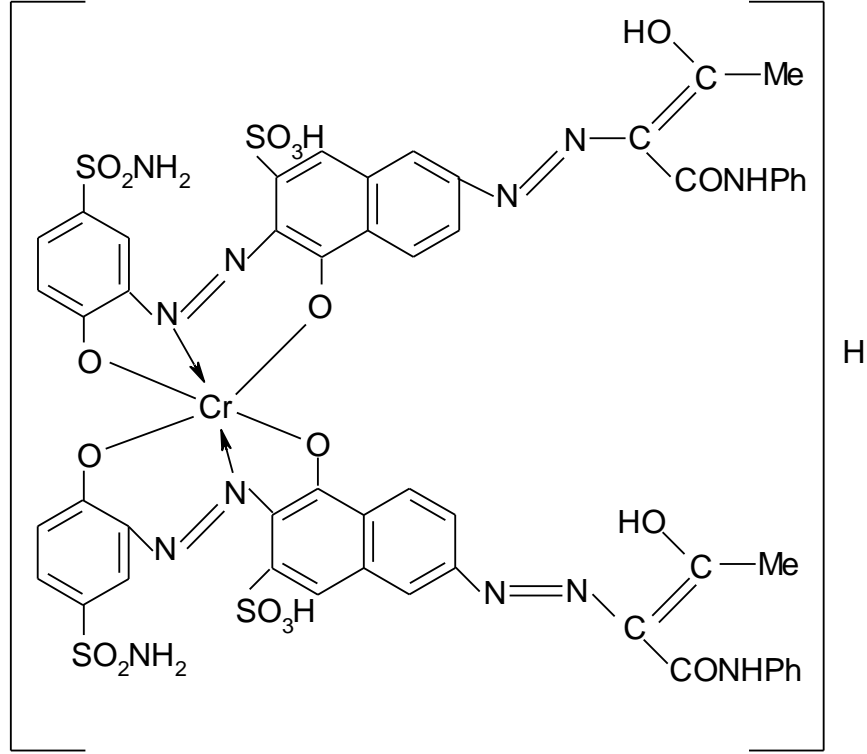
Şekil 1.10'daki 1:2 Cr ve Co kompleksleri karışımı ve monoklorotriazin yapıları pamuk boyanmasında kullanılan, siyah renkte bir boyarmaddedir (Szymczyk ve Freeman, 2004).



Şekil 1.10 Monoklorotriazinil grubu içeren *o,o'*-dihidroksiazo boyarmadde kompleksi

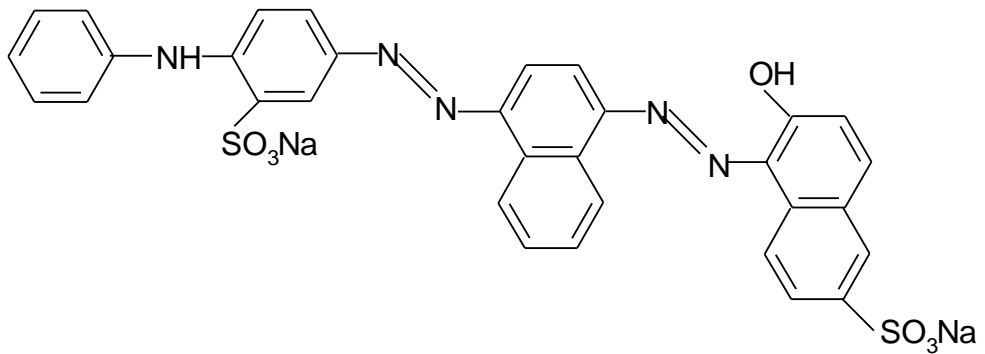
M = Cr/Co 75:25 - 25:75

Şekil 1.11'deki 1:2 bisazo krom kompleksi deri boyanmasında kullanılan, siyah renkte bir boyarmaddedir (Holliger, 1989).



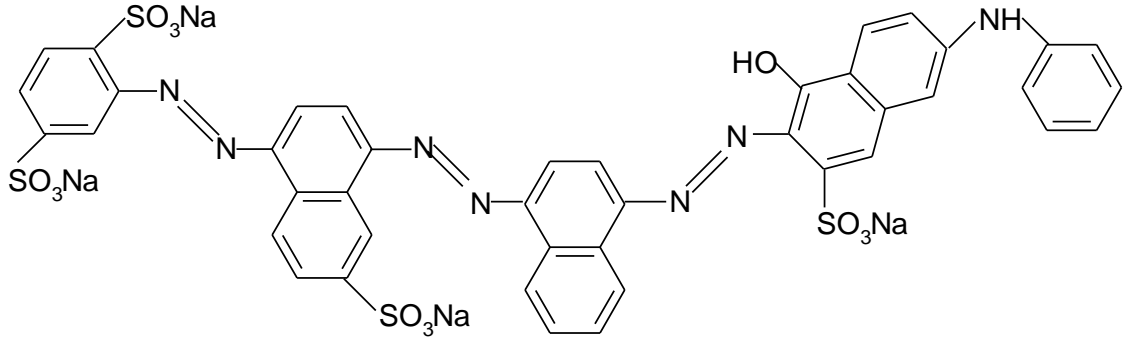
Şekil 1.11 1:2 Bisazo krom kompleksi

Şekil 1.12'deki C.I. Acid Black 26 bisazo boyarmaddesi yün boyanmasında kullanılan, çok iyi yıkama haslığına sahip bir boyarmaddedir (Hunger, 2003).



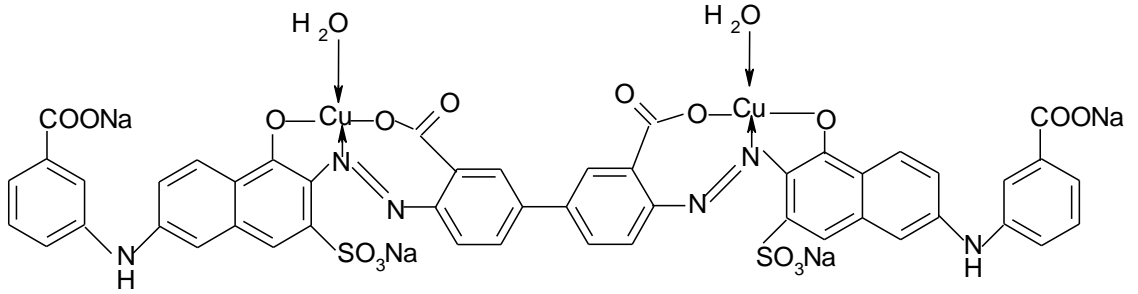
Şekil 1.12 C.I. Acid Black 26 bisazo boyarmaddesi

Şekil 1.13'deki C.I. Direct Blue 78 trisazo boyarmaddesi yün ve pamuk boyanmasında kullanılan, mükemmel yaş ve ışık haslığına sahip bir boyarmaddedir (Hunger, 2003).



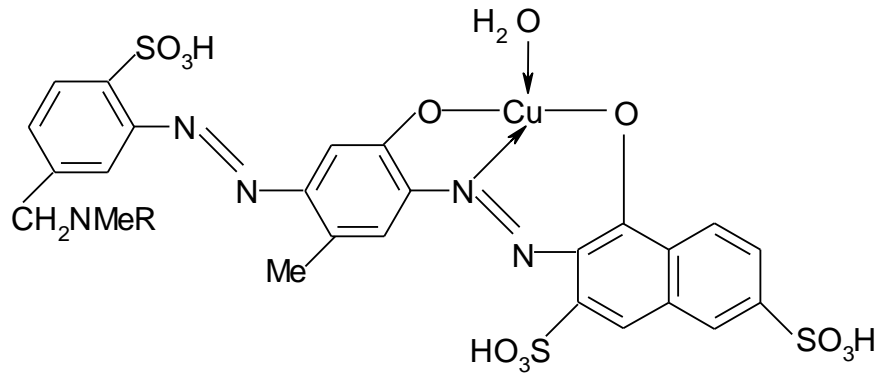
Şekil 1.13 C.I. Direct Blue 78

Şekil 1.14'deki C.I. Direct Blue 93 bisazo bakır kompleksi pamuk boyanmasında kullanılan bir boyarmaddedir (Hunger, 2003).



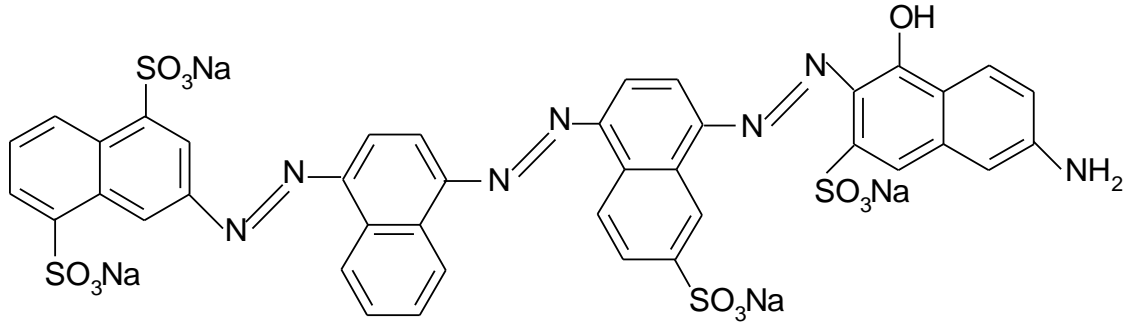
Şekil 1.14 C.I. Direct Blue 93

Şekil 1.15'deki bisazo bakır kompleksi pamuk ve selüloz liflerin boyanmasında kullanılan bir boyarmaddedir (Jaeger, 1981).



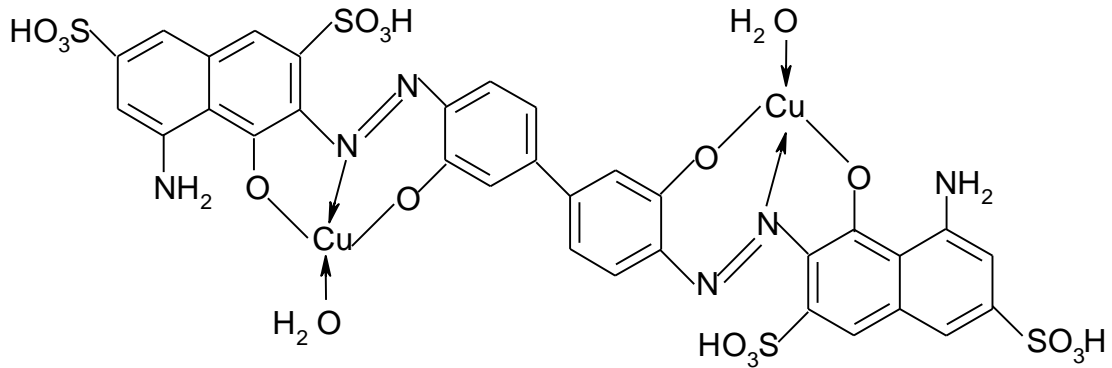
Şekil 1.15 Bisazo bakır kompleksi

Şekil 1.16'daki C.I. Direct Blue 71 trisazo boyarmaddesi kağıt boyanmasında kullanılan, iyi ışık haslığına sahip bir boyarmaddedir (Hunger, 2003).



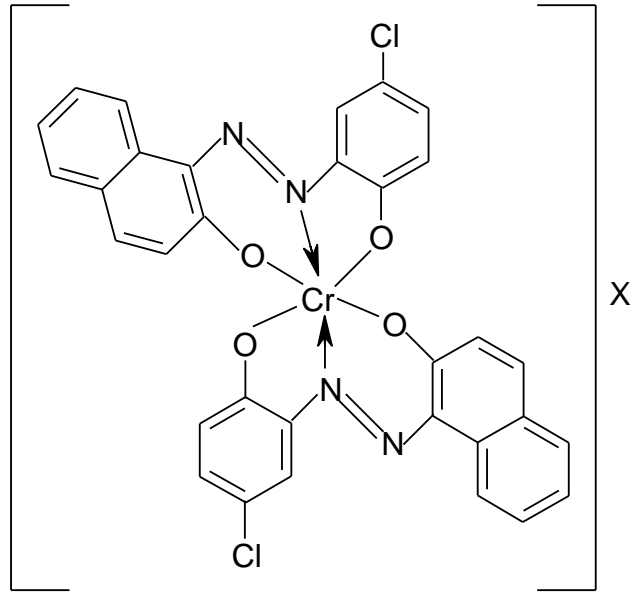
Şekil 1.16 C.I. Direct Blue 71 trisazo boyarmaddesi

Şekil 1.17'deki C.I. Direct Blue 218 bisazo bakır kompleksi kağıt boyanmasında kullanılan bir boyarmaddedir (Hunger, 2003).



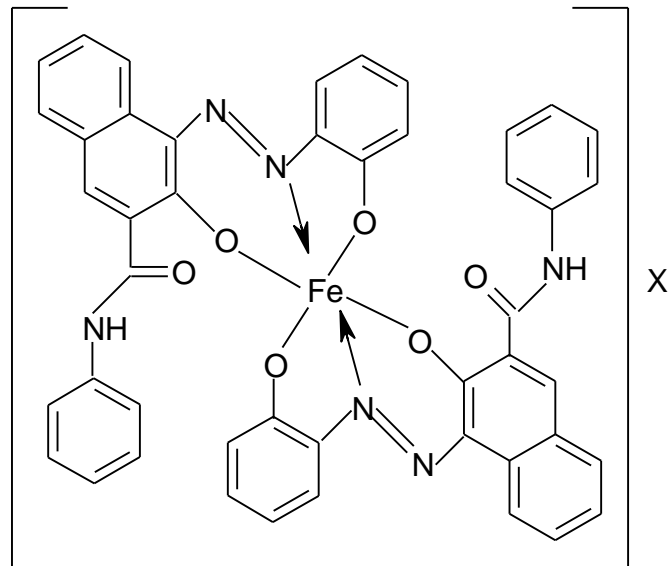
Şekil 1.17 C.I. Direct Blue 218

Metal iyonlar içeren bazı bileşikler iyi ışık haslığına sahip olup, renk kopyalama ile yüksek kalite görüntüsünü amaçlamaktadır. **Şekil 1.18**'deki krom kompleksi iyi dağılıbilirlik özelliğine sahip olup, toner bileşimleri iyi derecede net bir görüntü sağlayan kompleks bir boyarmaddedir (Szymczyk ve Freeman, 2004).



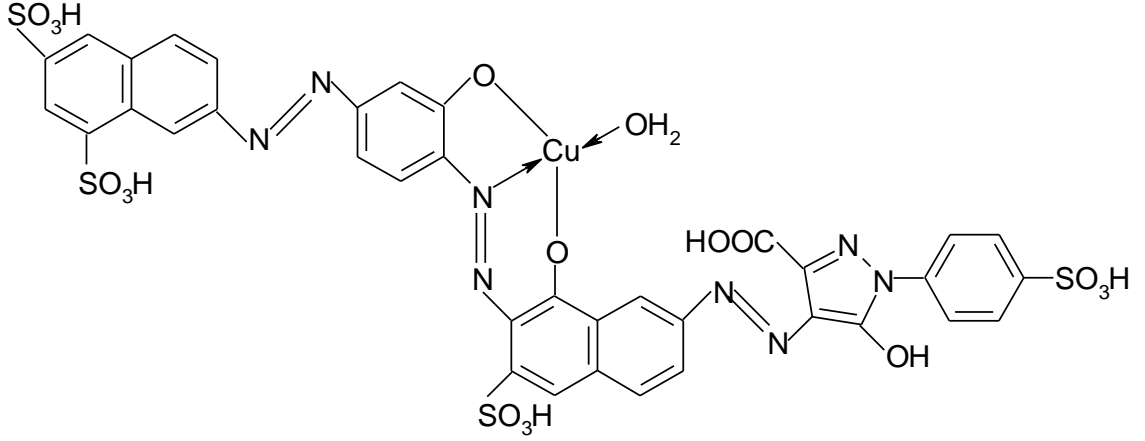
Şekil 1.18 *o,o'*-Dihidroksiazo krom kompleksi, X= H, NH₄⁺

Şekil 1.19'daki demir kompleksi tonerlerde ve fotoiletkenlerde kullanılan, yüksek çevresel kararlılığa, iyi dağılıbilirlik ve iyi şarj özelliğine sahip bir boyarmaddedir (Szymczyk ve Freeman, 2004).



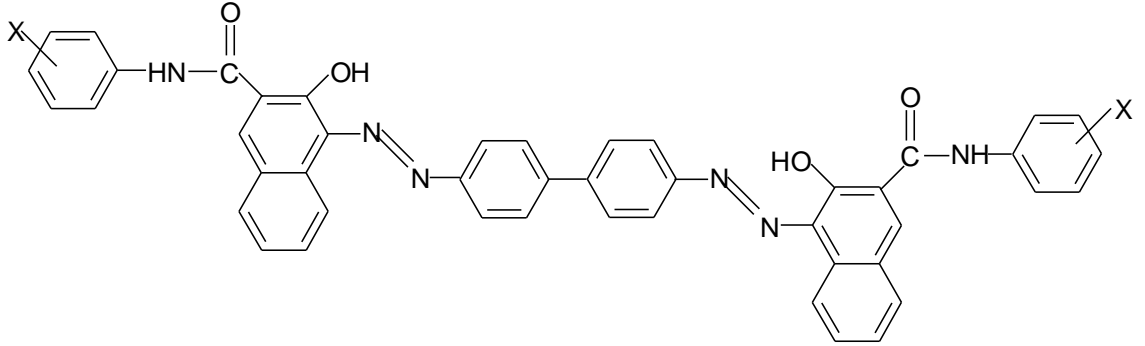
Şekil 1.19 *o,o'*-Dihidroksiazo demir kompleksi , X = H, Na, K, NH₄⁺

Şekil 1.20'deki siyah trisazo bakır kompleksi oldukça iyi ışık ve yağ haslık özelliklerinin yanısıra, iyi çözünürlük ve saklama kararlılığına da sahip bir boyarmaddedir (Szymczyk ve Freeman, 2004).



Şekil 1.20 Trisazo bakır kompleksi

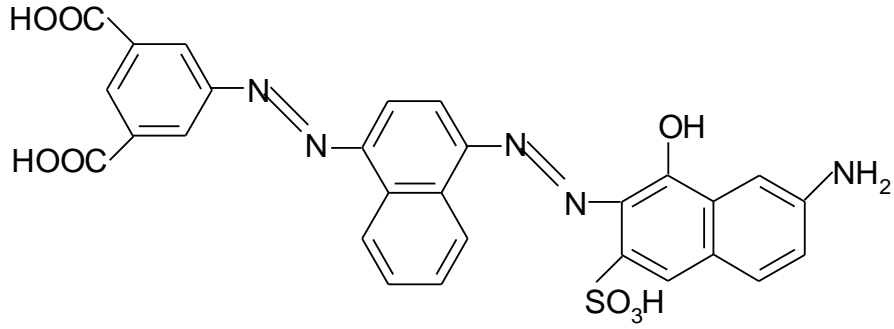
Şekil 1.21'deki hidrazon grubu içeren bisazo boyarmaddeleri fotoiletkenlerde kullanılan, yüksek fotoduyarlılığa sahip boyarmaddelerdir (Zhou ve ark; 1998).



Şekil 1.21 Hidrazon grubu içeren bisazo boyarmaddeleri

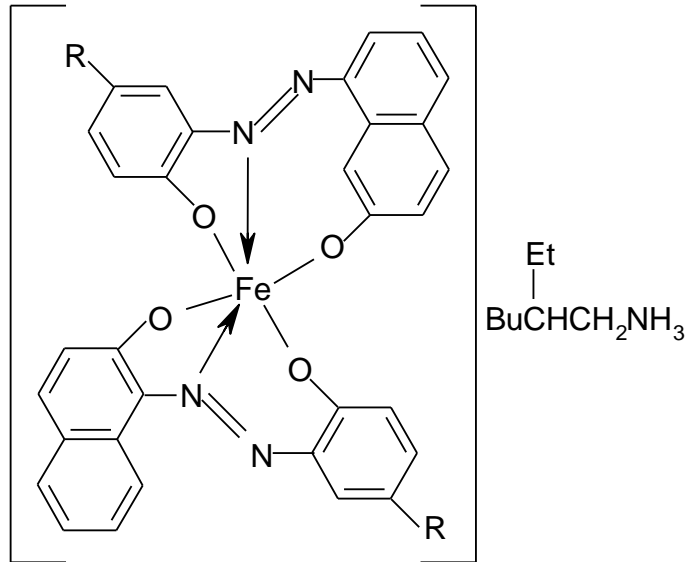
X = H, (m-)NO₂, (o-)CH₃, (p-)CH₃, (p-)Cl

Şekil 1.22'deki karboksilik grup içeren siyah renkteki bisazo boyarmaddesi yüksek su haslığına sahip olup, kağıt üzerine hızlı nüfuz ederek lekelerle karşı direnç göstermekte ve renk kaybı gözlenmemektedir (Fryberg, 2005).



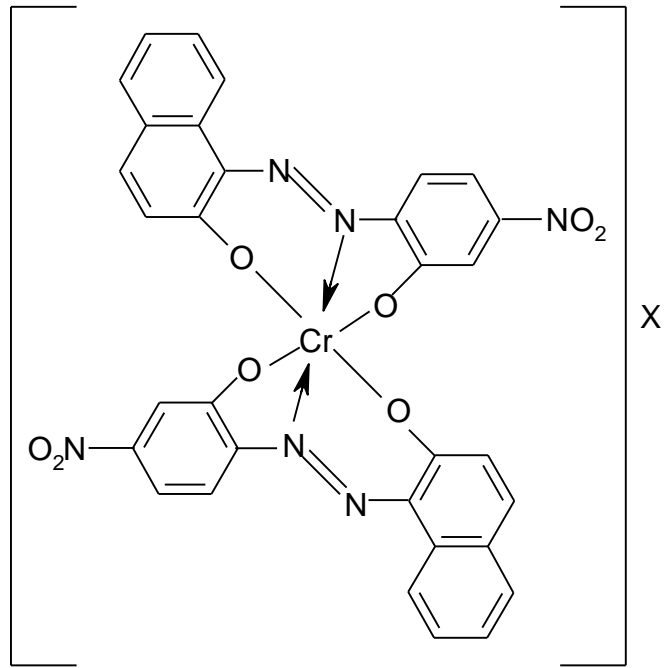
Şekil 1.22 Karboksilik grup içeren siyah renkteki bisazo boyarmaddesi

Şekil 1.23'deki 1:2 demir kompleks azo boyarmaddesi son yıllarda patenti alınmış azo çözücü boyarmaddesidir (Freeman ve Sokolowska, 1999).

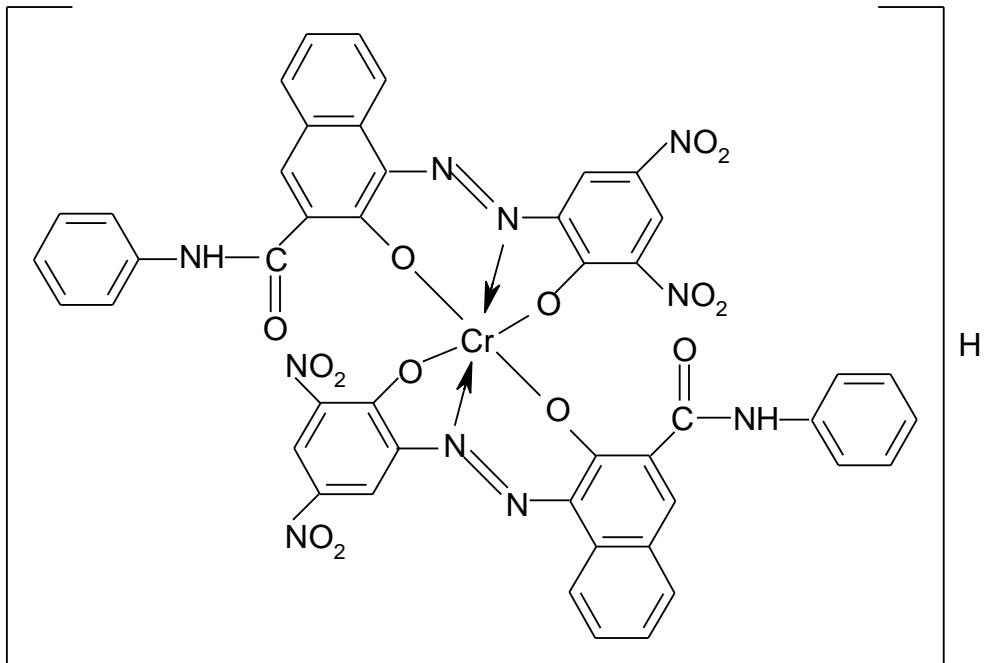


Şekil 1.23 1:2 Demir kompleks azo boyarmaddesi R = SO₂NH(CH₂)₃OMe

Şekil 1.24'deki 1:2 krom yada kobalt kompleks azo boyarmaddeleri siyah renkli fotokopiler için kullanılan negatif şarj kontrol boyarmaddeleridir (Law ve ark, 1993).



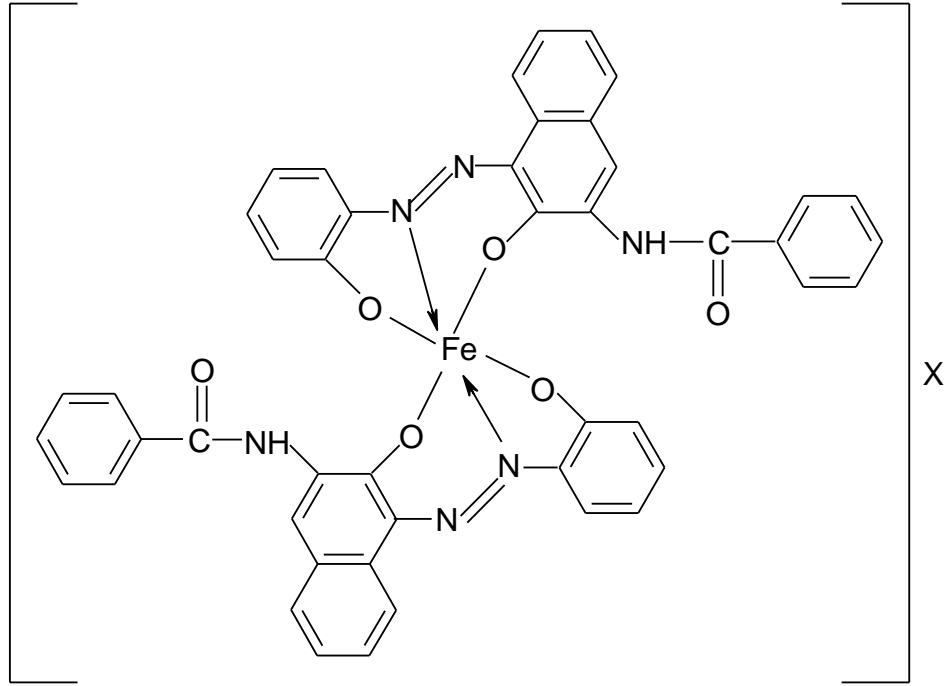
CI Acid Black (Bontron S31)



Aizen Spilon Black TRH

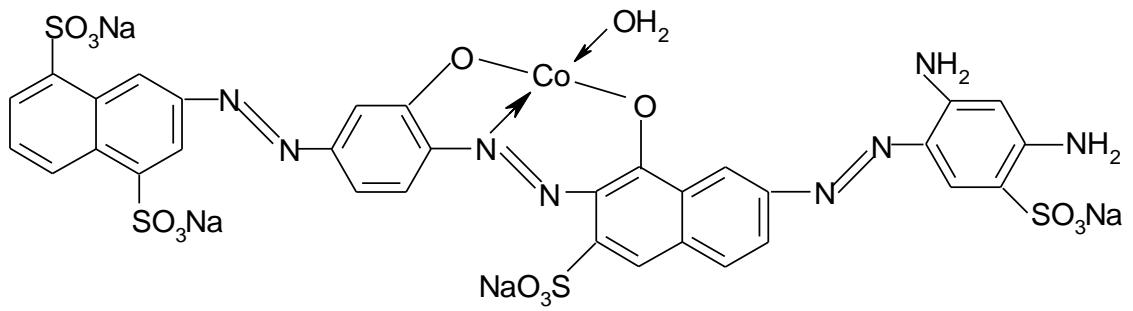
Şekil 1.24 1:2 Krom kompleks azo boyarmaddeleri

Şekil 1.25'deki 1:2 demir kompleks azo boyarmaddesi negatif şarj kontrol alanındaki en yeni patentdir (Freeman ve Sokolowska, 1999).



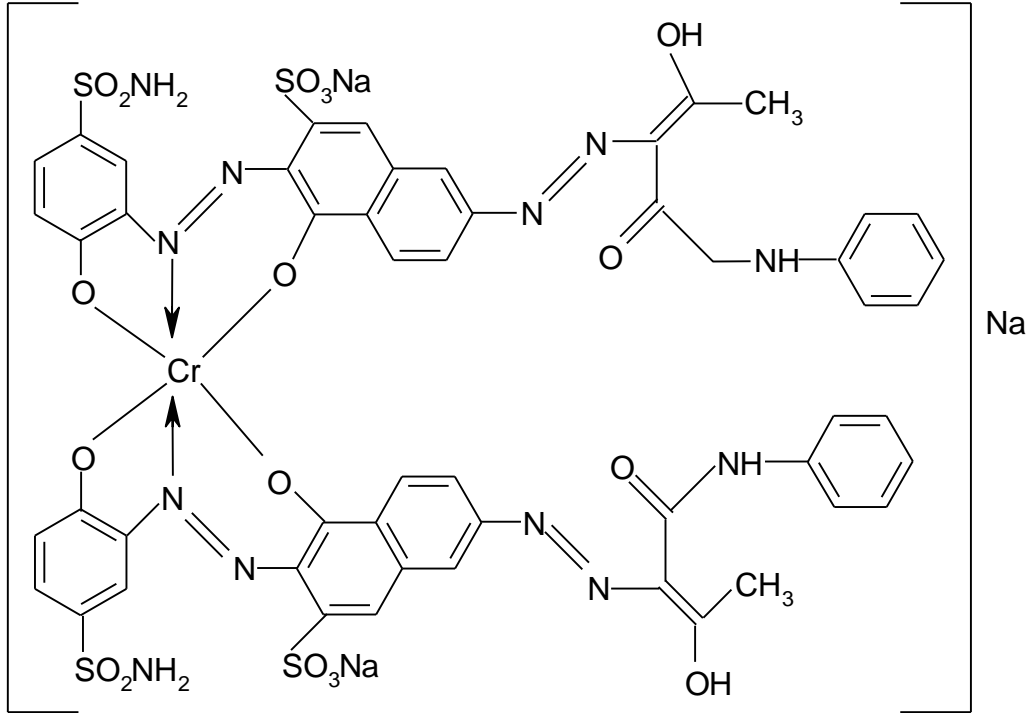
Şekil 1.25 1:2 Demir kompleks azo boyarmaddeleri $X^+ = H, Na, K, NH_4^+$

Şekil 1.26'daki bisazo kobalt kompleksi ink-jet yazıcıların üretiminde kullanılan, ışık ve su geçirmeyen bir boyarmaddedir (Takimoto ve Sano, 1990).



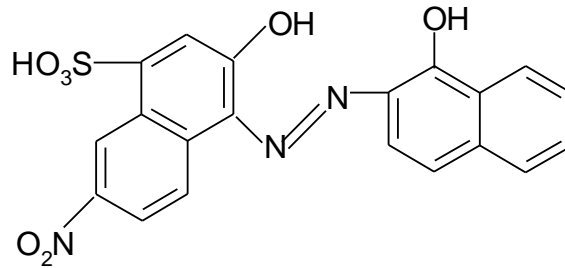
Şekil 1.26 Bisazo kobalt kompleksi

Şekil 1.27'deki iki hidrofilik sülfonamid grupları yanında iki sülfonik asid grupları da içeren disazo 1:2 krom kompleksi, deri boyanmasında ve spor ayakkabılarında yüksek dayanma gücünü sağlayan PVC olarak kullanılan bir boyarmaddedir (Hunger, 2003).



Şekil 1.27 Disazo 1:2 krom kompleksi

Analitik reaktif olarak kullanılan çeşitli şelatlar vanadyum, demir, kobalt, nikel, bakır ve paladyum tuzları gibi farklı metal tuzları ile birleşerek özel (spesifik) renk değişimleri vermektedir. **Şekil 1.28**'deki C.I.Mordant Black 11 (Eriochrome Black T) gibi şelatlar kompleksometrik titrasyonlar için indikatör olarak kullanılan bir boyarmaddedir (Hunger, 2003).



Şekil 1.28 C.I.Mordant Black11 (Eriochrome Black T)

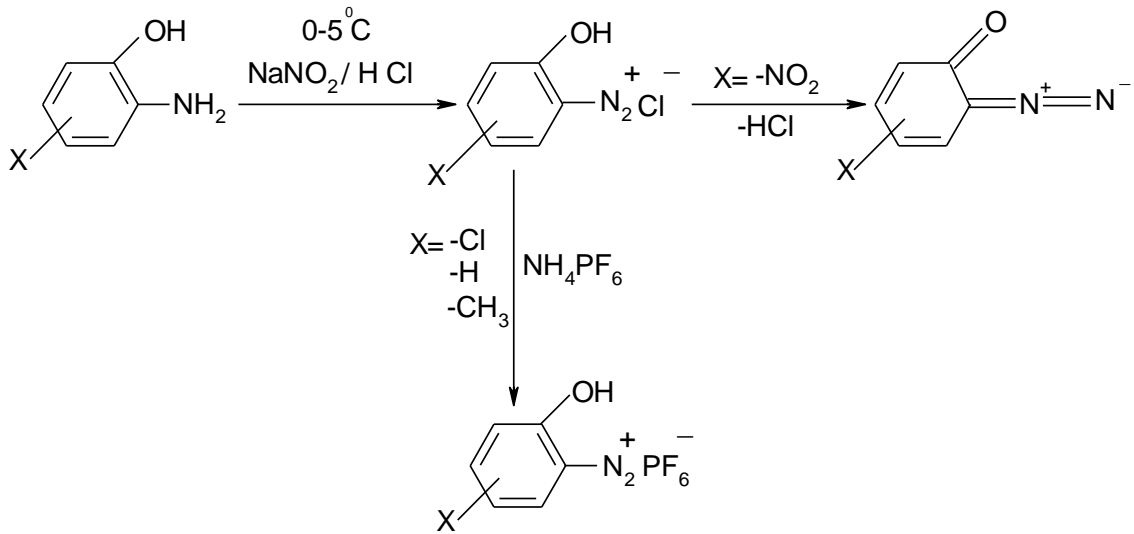
2. GENEL BİLGİLER

2.1. *o,o'*-Dihidroksiazoboyarmaddelerinin Eldesi

Azo boyarmaddelerinin eldesi için; aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi, aromatik amin bileşiklerinin yükseltgenmesi, aromatik nitro veya nitrozo bileşiklerinin anilin türevleri ile etkileştirilmesi gibi değişik yöntemler bulunmakla birlikte, en büyük öneme sahip olan yöntem; diazolama ve kenetleme yöntemidir (Gür, 2004).

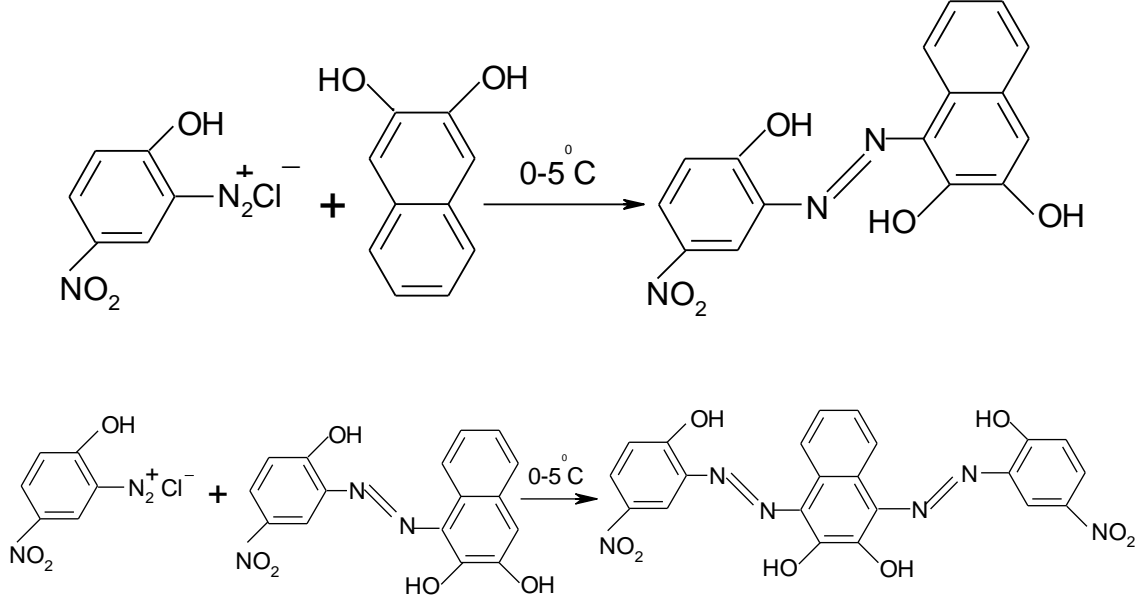
2.1.1. *o*-Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması ve Kenetlenmesi

o-Hidroksianilin türevlerinin diazolanması için birçok diazolama yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan biri direkt diazolama yöntemidir. Bu yöntem nitro grubu gibi bazı sübstitüe gruplar içeren aromatik aminlerin sulu sülfürik asit yada hidroklorik asit içerisinde çözülüp, çözeltiliye 0-5°C sıcaklık aralığında sulu derişik sodyum nitrit ilave edilerek katı halde diazonyum tuzu elde edilmesi işlemidir. Klor ve metil gibi bazı sübstitüe gruplar bulunması durumunda ise diazolama ürünü, sulu derişik amonyum hekzaflorofosfat çözeltisi ile hekzaflorofosfat tuzu şeklinde çöktürülerek elde edilir. Meydana gelen reaksiyonlar **Şekil 2.1**'de özetlenmiştir (Özkınalı, 2002; Hunger, 2003).



Şekil 2.1 *o*-Hidroksianilin türevinin diazolanması

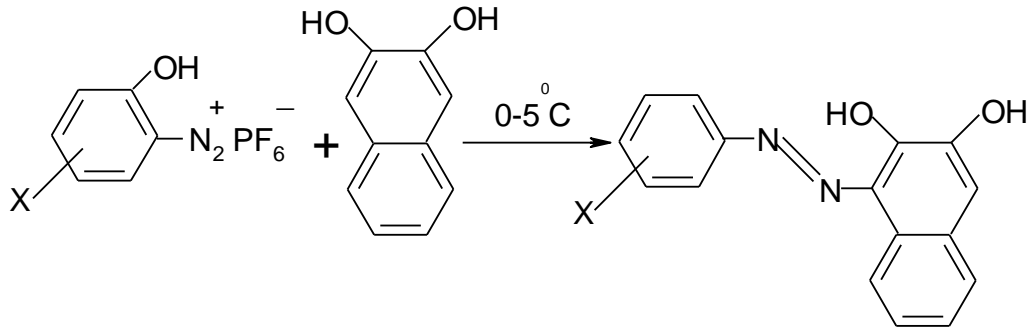
o-Hidroksianilin türevleri diazolanıp tamponlanır ve aynı ortam içerisinde kenetlenme bileşeni ile reaksiyona sokularak, monoazo boyarmaddesi elde edilir. **Şekil 2.2**'de 2-hidroksi-5-nitroanilin diazolanırılıp 2,3-dihidroksinaftaline kenetlenme reaksiyonu görülmektedir (Özkınalı, 2002). Ardından da 2-hidroksi-5-nitroanilin tekrar diazolanırılıp tamponlanır ve aynı ortam içerisinde monoazo boyarmaddesi ile reaksiyona sokularak, bisazo boyarmaddesi elde edilir.

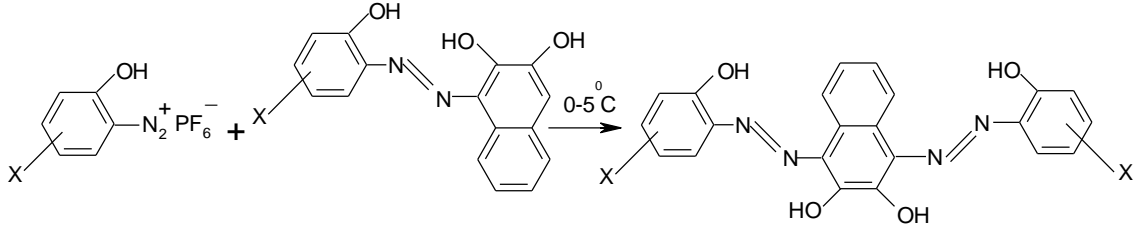


Şekil 2.2 Monoazo ve bisazo boyarmaddelerinin eldesi

2.1.2. Diazonyum Tuzlarının Organik Çözücüler İçerisinde Aromatik Bileşiklerle Kenetlenmesi

Elde edilen diazonyum tuzu, dimetilformamit gibi organik çözücüler içerisinde çözümlenerek sodyum asetat, sodyum fosfat gibi bir tampon ile uygun bir pH aralığında kenetlenme bileşenleri ile reaksiyona sokulup *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddeleri elde edilir (Law ve ark, 1993). Meydana gelen reaksiyonlar **Şekil 2.3**'de özetlenmiştir.

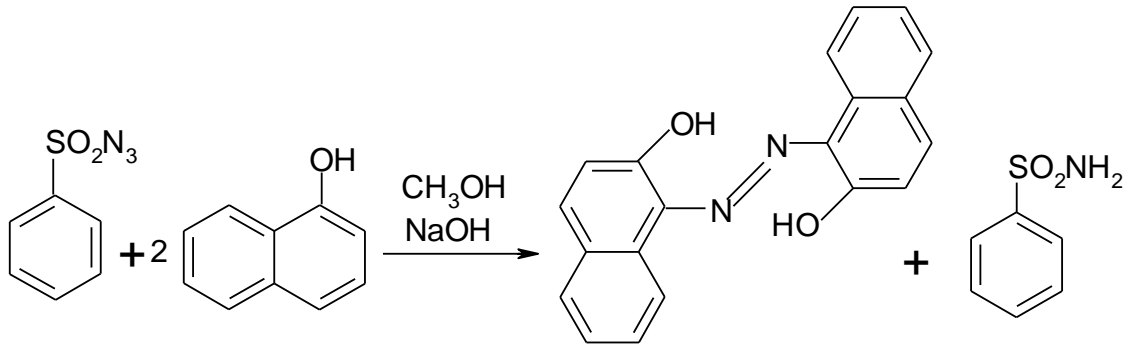




Şekil 2.3 *o,o'*-Dihidroksi monoazo ve bisazo boyarmaddelerinin eldesi

2.1.3. Diğer Elde Yöntemleri

Nükleofilik bir bileşenin, sülfonilazidlerle etkileştirilmesi ile alkil veya arilsülfonamidlerin ayrılması sonucunda simetrik bir azo bileşiği elde edilmektedir. (Şekil 2.4) Kenetlenme bileşiği olarak α - veya β -naftol, aktif metil veya metilen gruplu heterosiklik bileşikler uygundur (Özkınalı, 2002).



Şekil 2.4 Sülfonilazid türevinden hareketle azo boyarmaddesi eldesi

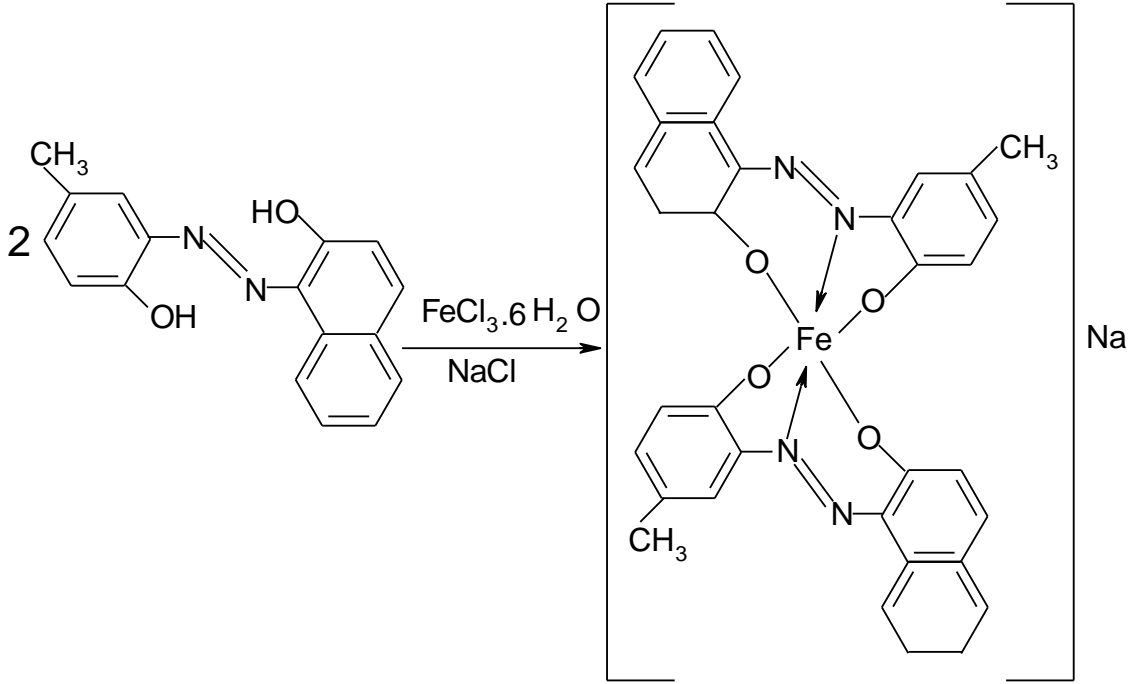
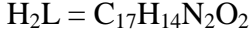
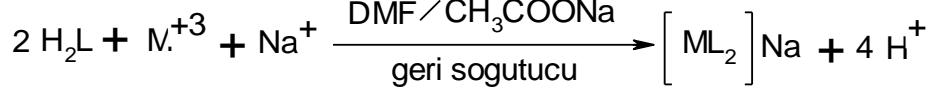
2.1.4. *o,o'* -Dihidroksiazo Boyarmaddelerinin Metal Komplekslerinin Eldesi

2.1.4.1. Demir Komplekslerinin Eldesi

o,o'-Dihidroksi-, *o*-hidroksi-*o'*-amino- ve *o*-hidroksi-*o'*-karboksi- gibi kompleks yapabilecek türdeki azo boyarmaddeleri, Fe(II) ve Fe(III) tuzları yada kompleksleri ile uygun şartlar altında etkileştirildiğinde 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri elde edilir. Üç dişli *o,o'*-dihidroksiazo bileşiklerinin demir kompleksleri 40-80°C'de zayıf asidik ortamda elde edilir.

Su-organik çözücü veya dimetilformamit ya da etanol gibi organik bir çözücü içerisindeki uygun azo boyarmaddesine demir tuzlarının eklenmesi ve oluşan karışıma sodyum asetat katılıp geri soğutucu altında kaynatılması ile reaksiyon gerçekleştirilir.

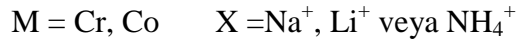
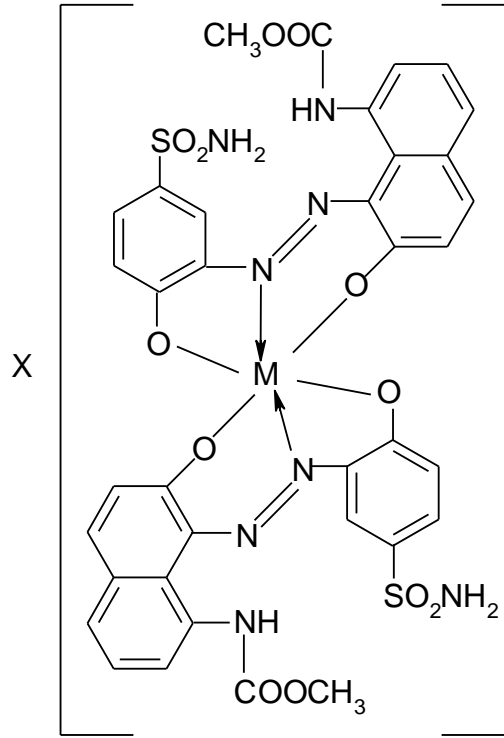
Reaksiyon sonucunda oluşan ürün, tuz veya asit çözeltisi ile çöktürülerek elde edilir (Özkınalı, 2002). Meydana gelen reaksiyonlar Şekil 2.5’de özetlenmiştir.



Şekil 2.5 1:2 Demir kompleksi

2.1.4.2. Diğer Metal Komplekslerinin Eldesi

o'-Dihidroksi-, *o'*-hidroksi-*o'*-amino- ve *o*-hidroksi-*o'*-karboksi- gibi kompleks yapabilecek türdeki *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddeleri krom, kobalt, bakır, nikel, alüminyum v.b gibi diğer metaller ile uygun şartlar altında etkileştirildiğinde metal kompleks boyarmaddeler elde edilebilir. Şekil 2.6'daki 1:2 krom ve kobalt kompleksi viskoz sıvıların ve baskı hamurlarının hazırlanmasında kullanılmakta olup, dimetil formamit gibi organik çözücü içerisindeki uygun azo boyarmaddesine krom tuzların eklenmesi ve oluşan karışıma sodyum asetat katılıp geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürünün, tuz yada asit çözeltisi ile çöktürülerek elde edilmiştir (Özkınalı, 2002).



Şekil 2.6 1:2 Krom ve kobalt kompleksleri

2.2. *o,o'*-Dihidroksiazo Boyarmaddelerinin ve Metal Komplekslerinin Spektroskopik Özellikleri

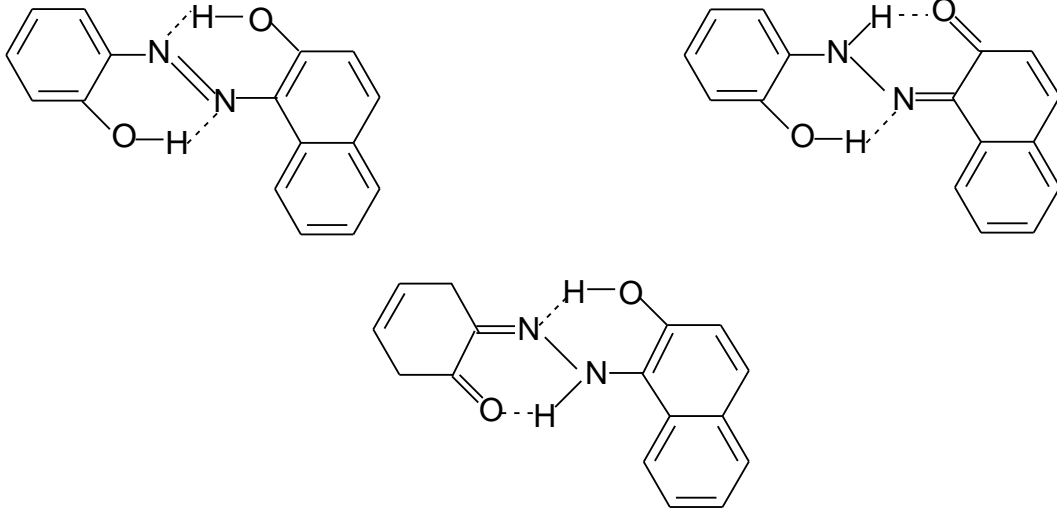
2.2.1. Kızıl Ötesi (IR) Spektroskopisi

Organik bileşiklerde bulunabilen işlevsel gruplar, farklı dalga boylarında ışık soğurması yaptıkları için, bunları bulunduran bileşiklerin infrared spektrumları molekül yapısının aydınlatılmasında kullanılabilir. IR (infrared) spektrumunda -N=N- grubunun soğurmasının değişken olması ve bazen aromatik grup titreşimleri ile çakışması, bu teknikte yapı aydınlatılması işlemini güçleştirmesine rağmen, yine de yararlı bilgiler verebilmektedir (Law ve ark, 1993; Kocaokutgen, 1995). Simetrik azo bileşiklerindeki azo grubunun geçişi yasaklanmış olmakla birlikte, Raman spektrumunda 1576 cm⁻¹ de, antisimetrik yapıdaki bileşiklerin spektrumlarında ise 1570-1630 cm⁻¹ ve 1370-1440 cm⁻¹ bölgeleri arasında -N=N- grubunun gerilme titreşimleri ve 1150 cm⁻¹ de ise Ar-N= grubuna ait gerilme titreşimleri belirlenebilmektedir (Özkınalı, 2002).

Aromatik diazonyum tuzları ile ilgili çok sayıda çalışmalar yapılmış olup, -N⁺≡N grubunun 2150-2250 cm⁻¹ bölgeleri arasında kuvvetli bir soğurma yaptığı, halkaya

elektron yoğunluğunu artırıcı grupların bağlanması ile piklerin daha yüksek frekanslara kaydığı gözlenmiştir (Law ve ark, 1993).

IR spektroskopisi ile *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddelerinin azo-hidrazon tautomerleri incelendiğinde, boyarmaddelerin katı durumda sadece hidrazon şeklinde bulunduğu belirlenmiştir (Dakiky ve Nemcova, 2002). 1-(2-hidroksifenilazo)-2-naftol boyarmaddesinin titreşim spektrumundan **Şekil 2.7**'deki tautomer yapılarına sahip olduğu görülmektedir (Patai, 1975). IR spektrumlarında hidrazon karbonili $>C=O$ 1615-1628 cm^{-1} 'de $-C=N-$ ve aromatik halkaya ait $-C=C$ gerilme titreşimleri ile birlikte gözlenirken, cis $-N=N-$ 1496-1450 cm^{-1} 'de kuvvetli pikler şeklinde gözlenmektedir (Monahan ve Flannery, 1972; Hsieh ve Desilets, 1990; Wang ve Hsu, 1991).

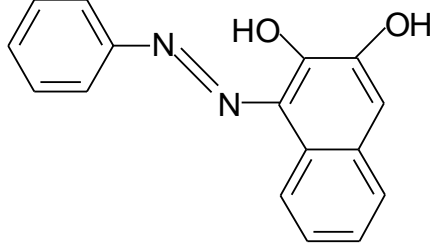


Şekil 2.7 1-(2-Hidroksifenilazo)-2-naftol boyarmaddesinin tautomer yapıları

Azo grubu dışında moleküle bağlı bazı diğer gruplar için titreşim değerleri; fenolik $-OH$ gerilmesi 3650-3600 cm^{-1} 'de keskin bir pik, hidrojen bağlı $-OH$ gerilmesi 3500-3200 cm^{-1} 'de geniş bir pik olarak, $-NO_2$ grubu için 1570-1450 cm^{-1} ve 1370-1300 cm^{-1} bölgelerinde iki adet kuvvetli soğurma piki gözlenir. Fenollerde 1390-1330 cm^{-1} O-H bükülme ve 1260-1180 cm^{-1} arasında C-O titreşimleri görülür (Erdik, 1993; Gür, 2004).

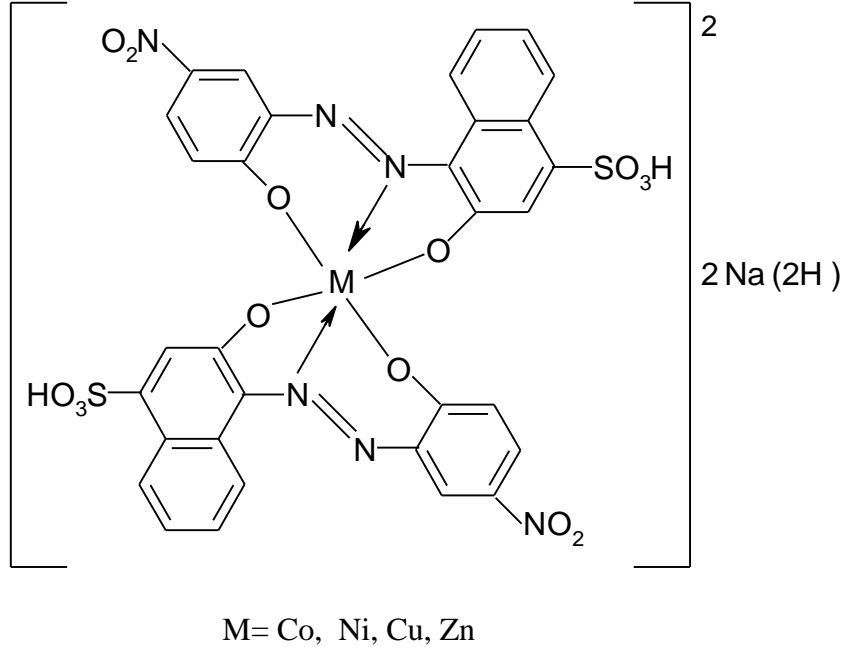
Hidroksil grupların karakteristik gerilmeleri ile aromatik $=C-H$ bandları birlikte 3650 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} aralığında geniş bir band oluşturmaktadır. Bu piklerin genişliği hidroksil grubu ile azo azotu arasında güçlü molekül içi hidrojen bağı oluşturduğunu göstermektedir (Erdem ve ark, 2007). **Şekil 2.8**'deki yapının kinon-hidrazon yapısından

kaynaklanan 3340 cm^{-1} de $-\text{NH}$ piki ve 3055 cm^{-1} de $-\text{OH}$ piki gözlenmiştir. Kinonhidrazon yapısından kaynaklanan 1500 cm^{-1} de $-\text{NH}$ bandı kaybolmuş ve 1659 cm^{-1} de güçlü karbonil bandı gözlenmiştir. Bu bileşiklerin metal komplekslerin de ise hidrazon tautomer yapısından kaynaklanan yapı ortadan kalktığı için karbonil grubu gözlenmemektedir (Saad, Hamed ve El-Faham, 1996).



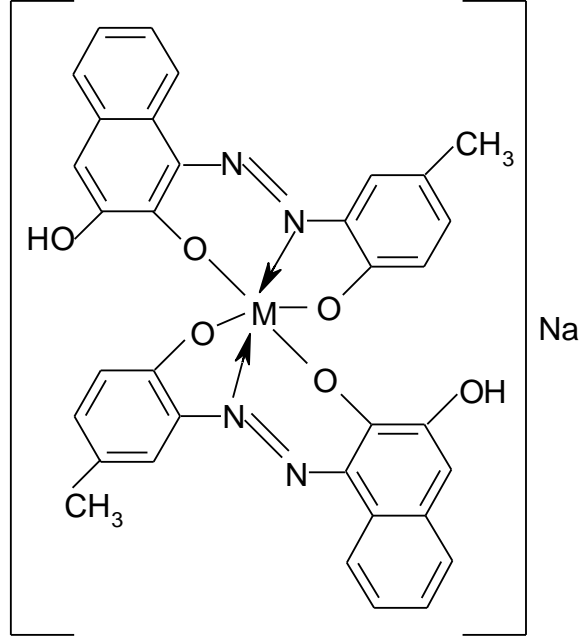
Şekil 2.8 1-Fenilazo-2,3-dihidroksinaftalin

Şekil 2.9'daki *o,o'*-dihidroksiazo-metal komplekslerinde ise metal-oksijen karakteristik titreşimleri $480\text{-}449\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken, metal-azot karakteristik titreşimleri ise $509\text{-}558\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir (Erdem ve ark, 2007).



Şekil 2.9 *o,o'*-Dihidroksiazo-metal kompleksi

Şekil 2.10'daki *o,o'*-dihidroksiazo-metal komplekslerinin bek alevinde yakılıp, fırında kül haline getirilerek çekilen IR spektrumlarında metal oksijen bağlarının (Cr-O, Co-O, Fe-O, Mn-O) karakteristik titreşim bandları $900\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir (Kocaokutgen ve Erdem, 2005).



Şekil 2.10 *o,o'*-Dihidroksiazole metal kompleksi

M = Cr(III), Fe(III), Co(III)

2.2.2. Mor Ötesi ve Görünür Bölge (UV-VIS) Spektroskopisi

UV-VIS (Ultraviole-Visible) spektroskopisi yöntemi ile azo bileşiklerinin yapısı hakkında genel bilgiler edinilebilmektedir. UV-VIS spektroskopisi ile orto- ve para-yerinde hidroksil grubu içeren hidroksiazole bileşiklerinde, azo-hidrazon tautomerizmi görülmektedir. Her iki tautomerik yapıda birbirinden farklı bölgelerde soğurma yapmakta olup, hidrazo tautomeri genellikle azo tautomerine göre daha uzun dalga boyunda soğurma yapmaktadır (Kocaokutgen ve Gümrükçüoğlu, 1995).

Yagi tarafından UV spektrofotometresi kullanılarak 1-(2-hidroksifenilazo)-2-naftolün sulu metanol içerisinde nötral ve bazik ortamdaki azo-hidrazon tautomerizmini çalışmış olup, elde edilen sonuçlar **Çizelge 2.1**'de verilmektedir. Sonuçlardan 400-500 nm arasında azo tautomerlerine, 500-700 nm arasında hidrazon tautomerlerine ait soğurma pikleri görülmektedir (Hsieh ve Desilets, 1990). Bu iki tautomer dengenin kurulmasında özellikle oksijen ve azot atomu arasındaki molekül içi hidrojen göçü tautomeri oldukça önemlidir (Nakamoto, 1978). 1-(p-Nitrofenilazo)-2-naftol boyarmaddesinin bağ uzunluklarının belirlenmesi ile tautomer dengenin varlığı kanıtlanmıştır.

Çizelge 2.1 Azo-hidrazon tautomerlerine ait maksimum soğurma değerleri

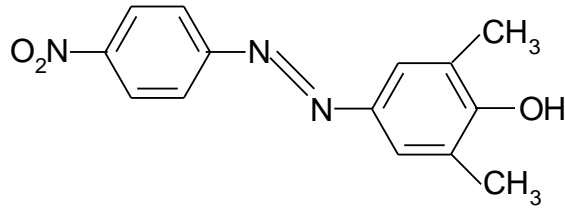
Bileşiğin Adı	Yapısı	λ_{\max} (nm)	Bileşiğin Adı	Yapısı	λ_{\max} (nm)
Azo		390 422 446	Hidrazo		508 510 527 575

Çizelge 2.2'de de görüldüğü gibi -N=N- bağında bir uzama -C-N bağında ise bir kısalma meydana gelmektedir. C-O bağ uzunluğu, karbonil grubunun bağ uzunluğu 1,21 Å değerine oldukça yakındır. Bu durum hidrazon yapısını desteklemektedir (Monahan ve Flannery, 1972).

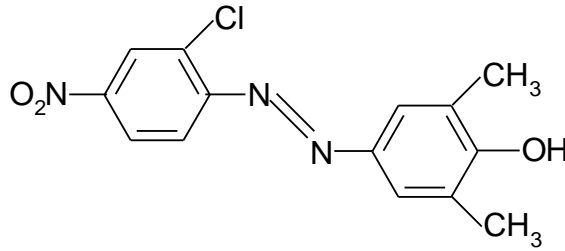
Çizelge 2.2 1-(*p*-Nitrofenilazo)-2-naftol boyarmaddesinin bağ uzunluk değerleri

Bağ türleri	Deneyisel değer	Teorik değer
N=N	1,34 Å°	1,25 Å°
C-N	1,33 Å°	1,43 Å°
C-O	1,26 Å°	1,43 Å°

Monosüstitüe azo bileşiklerinde, bağlı grubun elektron verme kuvvetine göre soğurma uzun dalga boyuna kaymakta, yapıdaki diğer aromatik halkaya da elektron çekici grubun bağlanması durumunda bu kayma daha da artmaktadır. Ayrıca aynı halkadaki elektron verici grup sayısının artması halinde soğurma daha uzun dalga boyuna kaymaktadır (Gür, 2004). **Şekil 2.11**'deki monoazo bileşiği 392 nm de, **Şekil 2.12**'deki monoazo bileşiği 403 nm de gözlenir.

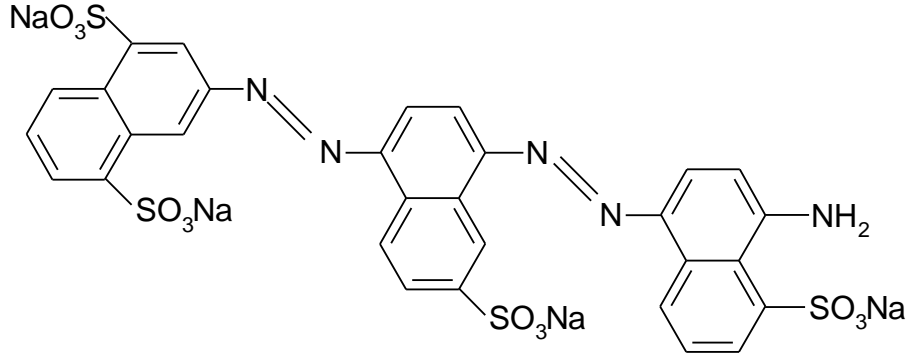


Şekil 2.11 Monoazo bileşiği

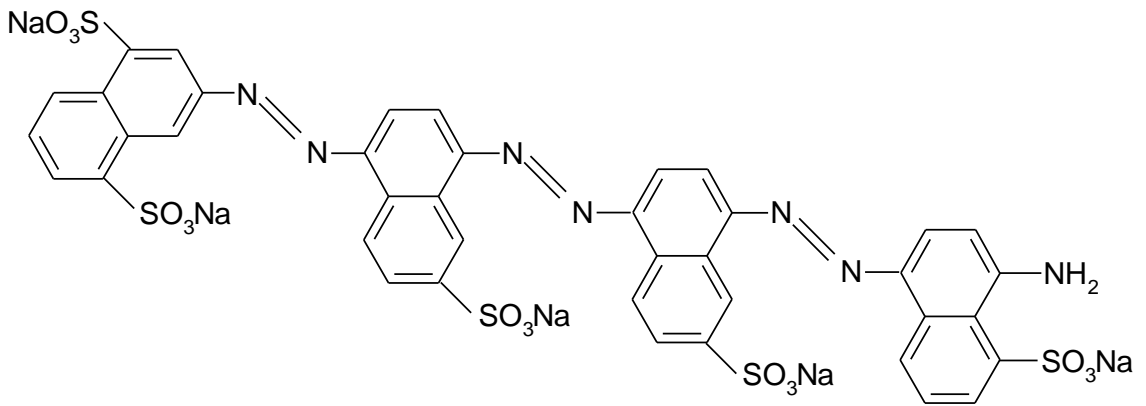


Şekil 2.12 Monoazo bileşiği

Şekil 2.13 ve Şekil 2.14'deki bisazo ve trisazo bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarına bakıldığında bisazo bileşiğinin λ_{\max} değeri 578 nm'de gözlenirken, trisazo bileşiğinin λ_{\max} değeri 610 nm'de gözlenmiştir. Bu durum yapıdaki azo grubu sayısı arttıkça λ_{\max} değerlerinin uzun dalga boyuna kaydığını göstermektedir (Omura, 1993).

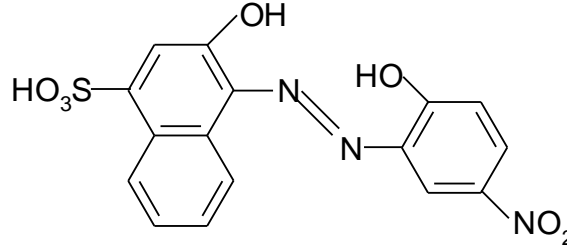


Şekil 2.13 Bisazo bileşiği



Şekil 2.14 Trisazo bileşiği

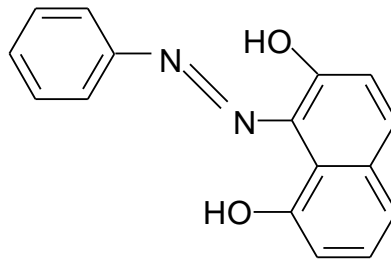
Şekil 2.15'deki *o,o'*-dihidroksiazoz ligandı ve **Şekil 2.9**'daki metal kompleksleri DMF içinde 488-324 nm aralığında güçlü bir soğurma göstermektedir. Bu ligandların komplekslerinde (Co, Ni, Zn, Cu) soğurma pikleri uzun dalga boyuna kaymakta olup, 80 nm'lik bir batokromik kayma gözlenmiştir (Erdem ve ark, 2007).



Şekil 2.15 *o,o'*-Dihidroksiazoz ligandı

Şekil 2.10'daki *o,o'*-dihidroksiazoz metal komplekslerinde krom ve kobalt komplekslerinin maksimum soğurma değerleri monoazo başlangıç maddesinin soğurma değerinden 40 nm'lik bir batokromik kayma gösterirken, demir kompleksinin soğurma değeri başlangıç maddesinin soğurma değeri ile benzer olduğu görülmüştür (Kocaokutgen ve Erdem, 2005).

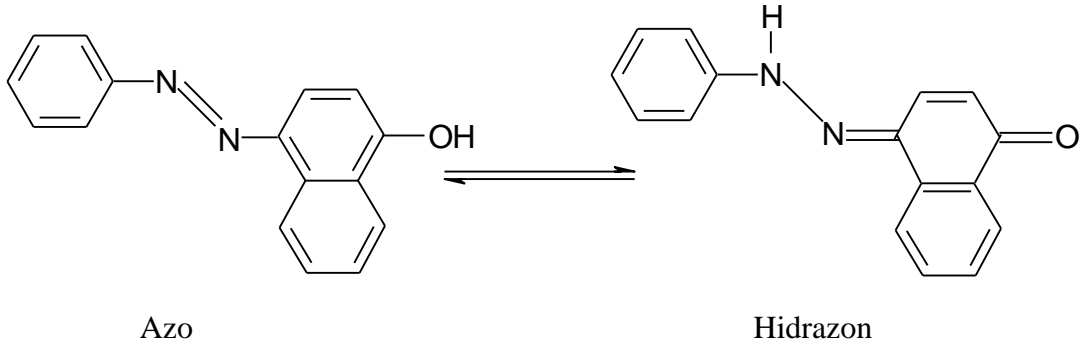
Şekil 2.16'daki 1-fenilazo-2,8-dihidroksinaftalinin UV-VIS spektrumunda 402 nm ve 510 nm'de iki maksimum soğurma gözlenmektedir. Bu azo-hidrazon tautomer yapısından, kinon hidrazon şeklinin daha baskın olduğunu göstermektedir (Saad, Hamed ve El-Faham, 1996).



Şekil 2.16 1-Fenilazo-2,8-dihidroksinaftalin

Şekil 2.8'deki 1-fenilazo-2,3-dihidroksinaftalinin etanol içerisinde hidrazon yapısı 475 ppm'de soğurma gösterirken, azo şeklinin ise 30-40 nm kısa dalga boyunda soğurma yaptığı görülmüştür (Saad, Hamed ve El-Faham, 1996).

Şekil 2.17'de 4-fenilazo-1-naftol boyarmaddesinin azo ve hidrazon tautomer dengesi görülmektedir. Azo tautomeri λ_{max} 410 nm'de sarı renkli gözlenirken, hidrazon tautomeri λ_{max} 480 nm'de turuncu renkte gözlenmiştir (Hunger, 2003)



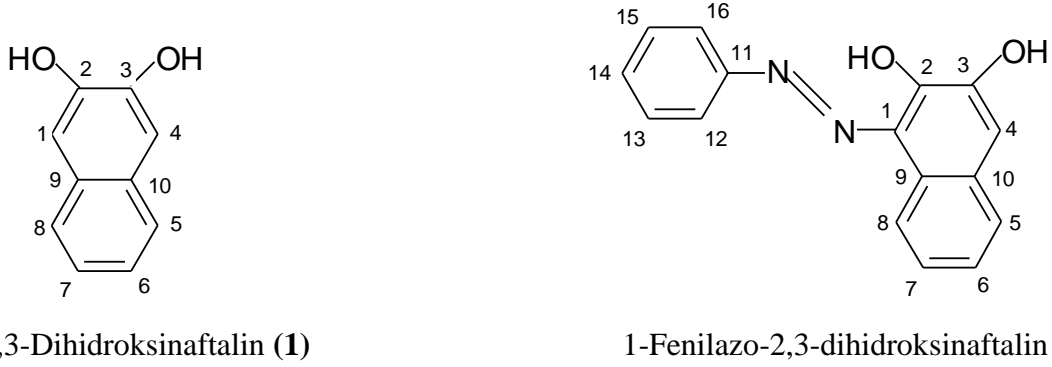
Şekil 2.17 4-Fenilazo-1-naftol boyarmaddesinin azo ve hidrazon tautomer dengesi

2.2.3. Çekirdek Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopi tekniği azo boyarmaddelerinin yapılarının belirlenmesinde en uygun bilgileri vermekte olup, ^1H -NMR tekniği ile yapıdaki hidrojenlerin türleri, yerleri ve sayıları hakkında bilgi edinilerek yapının aydınlatılması mümkündür.

Orto yerinde hidroksil grubu bulunduran *o*-hidroksiazo bileşikleri, molekül içi hidrojen bağı yaptıklarından $-\text{OH}$ piki 10-14 ppm bölgesine kaymaktadır. Yapılan bir çalışmada $-\text{OH}$ pikleri bağlı gruplara göre 12,30-15,00 ppm bölgesinde belirlenmiş olup, bu pikler D_2O çözeltisi ilave edildikten sonra kaybolmaktadır (Olivery ve ark, 1989; Erdik, 1993; Kocaokutgen, 1995). Bu piklerin kaybolması yapıda azo-hidrazon tautomer yapısından kaynaklanan $-\text{NH}/\text{OH}$ olmasından, molekül içi hidrojen bağlarından ve birbirleriyle olan etkileşimlerinden kaynaklanan piklerin varlığını göstermektedir. Azo azotuyla molekül içi hidrojen bağı içeren naftol türevi boyarmaddelerde azo-hidrazon dengesi olması sebebi ile $-\text{OH}$ 'daki H atomu $-\text{N}=\text{N}$ -azot atomu üzerine göçmekte ve $-\text{NH}$ piki şekline dönüşerek, 16,5 ppm'e kadar kaymaktadır (Shuhaibar ve Pasch, 1991).

Şekil 2.18'deki çıkış maddelerinden olan 2,3-dihidroksinaftalinin hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri ile 1-fenilazo-2,3-dihidroksinaftalinin hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri **Çizelge 2.3**'de görülmektedir (Saad, Hamed ve El-Faham, 1996).



Şekil 2.18 Dihidroksinaftalin boyarmaddeleri

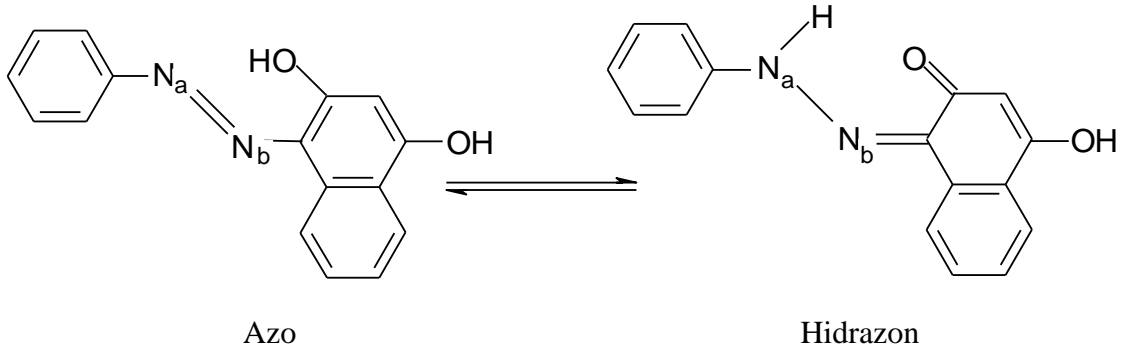
Çizelge 2.3 DMSO-d₆ içerisinde çekilen dihidroksinaftalin boyarmaddelerinin ¹H-NMR değerleri

Bileşik	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	OH	H12,16	H13,14,15
1	7,03	-	-	7,03	7,10	7,53	7,53	7,10	8,60(g)	-	-
2	-	-	-	7,04	7,20	7,33	7,50	7,58	11,90(g)	8,30	7,41-7,37

g ; geniş

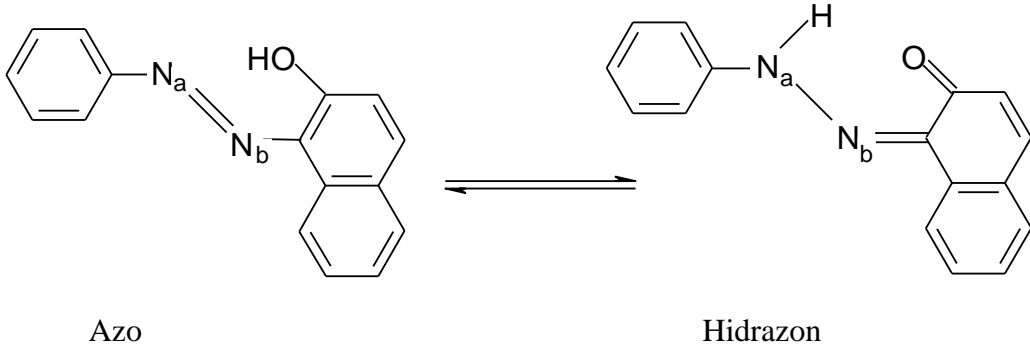
Şekil 2.19'daki 1-fenilazo-2,4-dihidroksinaftalinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 12,05 ppm'de azo-hidrazon tautomerizmi içeren hidroksil grubuna ait hidrojen atomu olduğu görülmüştür. Azo-hidrazon dengesi olması sebebi ile -OH'daki hidrojen atomu -N=N- azot atomu üzerine geçerek -NH piki şekline dönüşüp 16,18 ppm'de gözlenmiştir.

¹³C-NMR ile birlikte ¹⁵N-NMR spektroskopisi tekniği, azo-hidrazon tautomerlerinin belirlenmesinde oldukça yararlıdır (Ertan ve Gürkan, 1996; Lycka ve ark, 1998). 1-Fenilazo-2,4-dihidroksinaftalinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde hidrazon yapısındaki karbonil grubuna ait olan pik 179,76 ppm'de gözlenmiştir. ¹⁵N-NMR spektrumu incelendiğinde ise hidrazon yapısındaki N_a atomuna ait pik -197,9 ppm'de gözlenirken, N_b atomuna ait pik ise -20,1 ppm'de gözlenmiştir (Lycka ve ark, 2000).



Şekil 2.19 1-Fenilazo-2,4-dihidroksinaftalin azo boyarmaddesinin azo-hidrazon tautomer dengesi

Şekil 2.20'deki 1-(2-Hidroksifenilazo)-2-naftol azo boyarmaddesinin azo-hidrazon tautomer yapıları ^{15}N -NMR spektroskopisi tekniği ile çalışılmış ve azo-hidrazon tautomer yapılarına ait ^{15}N kimyasal kayma değerleri oldukça farklı bulunmuştur. Azo yapısında N_a atomuna ait pik 69 ppm'de gözlenirken, N_b atomuna ait pik 127 ppm'de gözlenmiştir. Hidrazon yapısında ise N_a atomu -205 ppm'e kayarken, N_b atomu -17 ppm'e kaymıştır (Lycka ve Machacek, 1986).



Şekil 2.20 1-(2-Hidroksifenilazo)-2-naftol boyarmaddesinin azo-hidrazon tautomerleri

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Boyarmaddelerin eldesinde; 2-hidroksianilin (Merck, %99), 2-hidroksi-5-nitroanilin (Acros, %99), 2-hidroksi-5-kloranilin (Aldrich, %97), sodyum nitrit (Horasan kimya, %99), derişik hidroklorik asit (Tekkim, %32), amonyum hekzaflorofosfat (Merck, %98), 2,3-dihidroksinaftalin (Merck, >%97), sodyum asetat (Emir kimya, %99,5), metanol (Merck, >%99,5), çözücü olarakta dimetilformamit (Merck, >%99,5) kullanıldı.

Monoazo ve bisazo boyarmaddelerin komplekslerinin eldesinde demir(III)klorür hekzahidrat (Merck, %99) ve sodyum klorür (Merck, %99,5) kullanıldı.

Saflaştırma işlemlerinde, dimetilformamit (Merck, >%99,5), metanol (Merck, >%99,5) ve saf su kullanıldı.

Spektroskopik çalışmalarda; dimetilformamit (Merck, >%99,5), CDCl₃ (Merck, %99,8), döterodimetilsülfoksit (Merck, %99,8), dötero su (Merck, %99) kullanıldı.

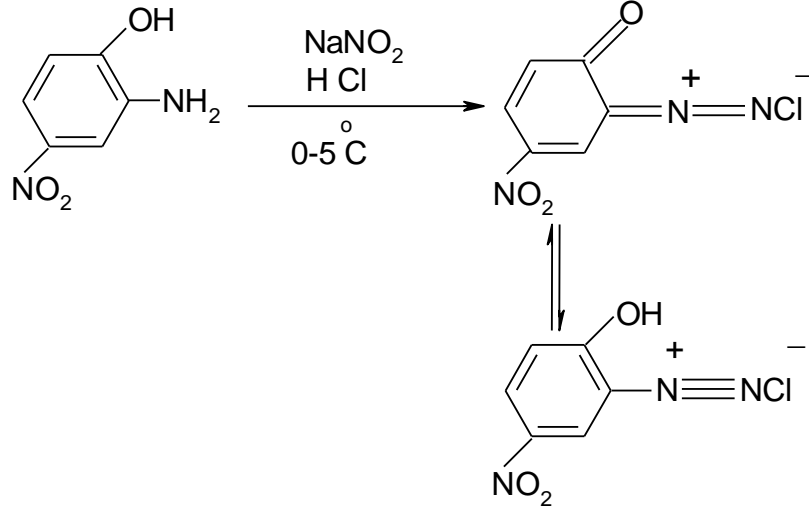
3.1.2. Kullanılan Aletler

- Erime noktasını belirlemek amacıyla GALLENKAMP elektrotermal, dijital göstergeli erime noktası cihazı kullanıldı.
- Kompleksler için termik analiz çalışmalarda DIAMOND marka TG/DTA termik analizörlü termik analiz cihazı kullanıldı.
- Komplekslerin manyetik ölçümleri MXI model SHERWOOD SCIENTIFIC manyetik duyarlılık terazisiyle yapıldı.
- Boyarmadde ve komplekslerin IR spektrumları THERMO SCIENTIFIC NICOLET 6700 markalı spektrofotometresinde alındı.
- Boyarmadde ve komplekslerin UV-VIS spektrumları UNICAM UV2 UV/VIS spektrofotometresinde alındı.
- Boyarmaddelerin ¹H-NMR spektrumları VARIAN MERCURY adlı 200 MHz'lik spektrofotometre ile kaydedildi.
- Boyarmadde ve komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı.

3.2. Elde Çalışmaları

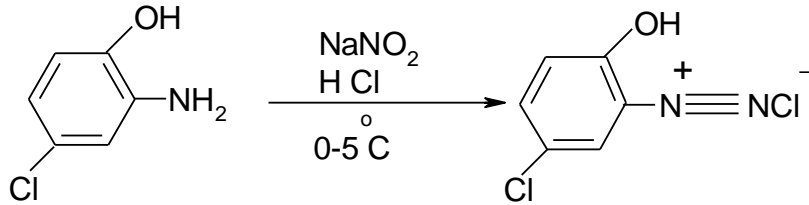
3.2.1. 2-Hidroksi-5-nitroanilin'in Diazolanması (I)

2-Hidroksi-5-nitroanilin (2 g ; $1,29 \cdot 10^{-2}$ mol), 52 ml saf su ve derişik hidroklorik asit (5,2 ml ; $5,6 \cdot 10^{-2}$ mol) çözeltilinde çözümlenerek 0-5°C'a kadar soğutuldu. NaNO_2 (0,89 g ; $1,29 \cdot 10^{-2}$ mol) 3,22 ml saf suda çözümlenerek 0-5°C'a kadar soğutulduktan sonra 2-hidroksi-5-nitrobenzendiazonyum klorür çözeltilisine karıştırılarak damla damla soğuk ortamda ilave edildi. Diazolamanın tamamlanıp tamamlanmadığı doygun sodyum iyodür çözeltilisi ile kontrol edildikten sonra, 30 dk daha karıştırılarak diazolama işlemi gerçekleştirildi. Meydana gelen sarı renkli çökelekler 0-5°C'de süzülerek, önce soğutulmuş saf su ile daha sonra metanol ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. (Law ve ark, 1993; Özkınalı, 2002). Verim: %92 EN: 96-98°C



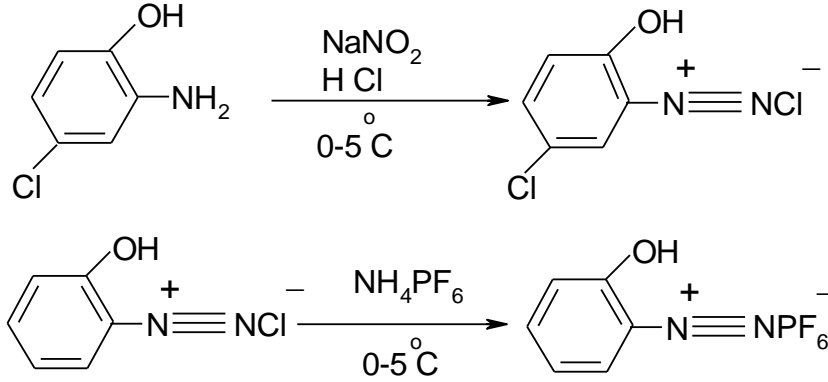
3.2.2. 2-Hidroksi-5-kloranilin'in Diazolanması (II)

2-Hidroksi-5-kloranilin (2 g ; $1,39 \cdot 10^{-2}$ mol), I nolu bileşimin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolandırıldı. (Law ve ark, 1993; Özkınalı, 2002). Verim: %58 EN: 97-100°C (98-102°C)



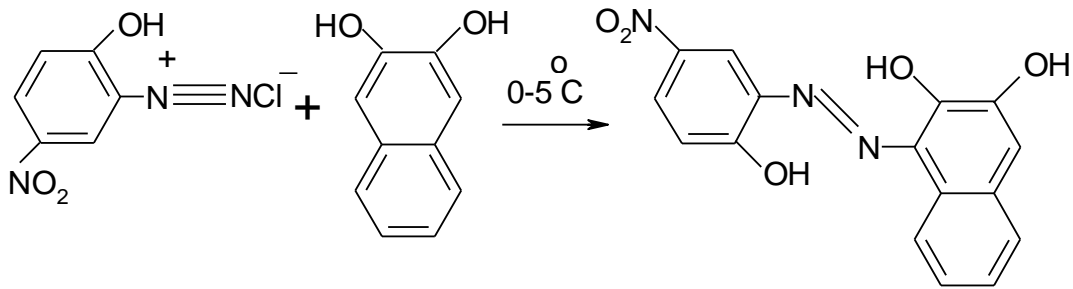
3.2.3. 2-Hidroksianilin'in Diazolanması (III)

2-Hidroksianilin (2 g ; $1,83 \cdot 10^{-2}$ mol), I nolu bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolandırıldı. Ancak oluşan diazonyum tuzu kendiliğinden çökmediği için NH_4PF_6 (2,96 g : $1,82 \cdot 10^{-2}$ mol) ile çöktürüldü. (Law ve ark, 1993; Özkınalı, 2002). (EN: 126°C)



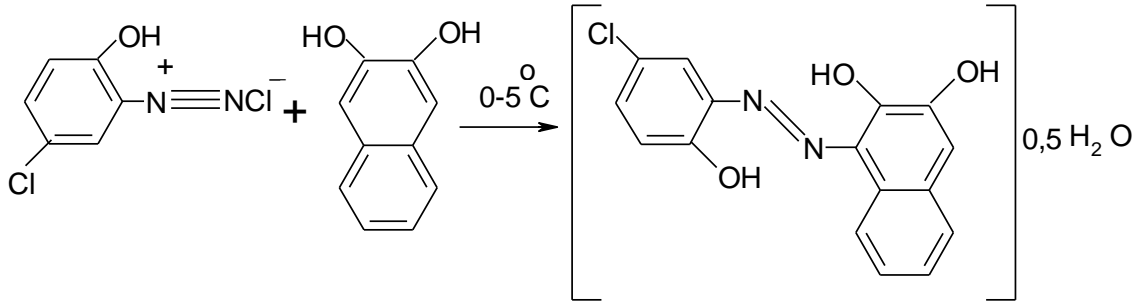
3.2.4. 1-(2-Hidroksi-5-nitrofenildiazenil)-2,3-naftalindiol Eldesi (IV)

2-Hidroksi-5-nitrobenzendiazonyum klorür (2 g ; $1,21 \cdot 10^{-2}$ mol) 25 ml DMF içerisinde çözülerek üzerine 2,3-dihidroksinaftalinin (1,93 g ; $1,21 \cdot 10^{-2}$ mol) 25 ml DMF içindeki çözeltisi $0-5^\circ\text{C}$ 'de karıştırılarak ilave edildi. Üzerine renk değişimi olana kadar sodyum asetat ilave edilerek 2-3 saat karıştırıldıktan sonra karışım buz banyosundan çıkartıldı. 0,2 N soğuk hidroklorik asit ile çöktürülen ürün soğuk saf su ile yıkanarak etüvde 50°C 'de kurutuldu. Elde edilen boyarmadde DMF/su karışımında saflaştırıldı (Özkınalı, 2002). Verim: %88 EN:> 300°C



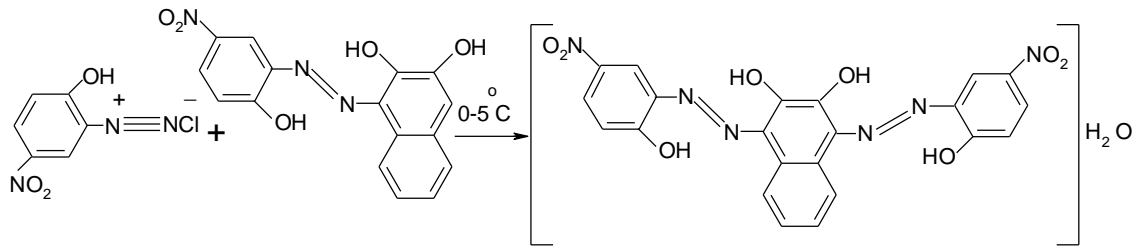
3.2.5. 1-(2-Hidroksi-5-klorfenildiazenil)-2,3-naftalindiol Eldesi (V)

2-Hidroksi-5-klorbenzendiazonyum klorür tuzundan (2 g ; $1,29 \cdot 10^{-2}$ mol) hareketle IV numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle elde edildi (Özkınalı, 2002). Verim: %92 EN: $242-243^\circ\text{C}$ bozunarak



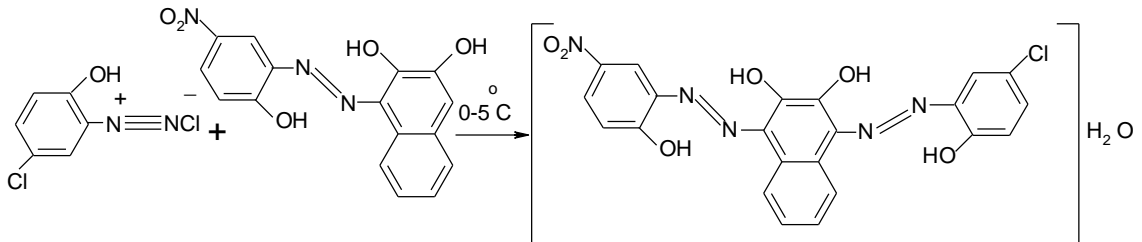
3.2.6. 1,4-Bis(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-naftalindiol Eldesi (VI)

2-Hidroksi-5-nitrobenzendiazonyum klorür (0,5 g ; $3,03 \cdot 10^{-3}$ mol) 25 ml DMF içerisinde çözülerek üzerine 1-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (0,98 g ; $3,03 \cdot 10^{-3}$ mol) 25 ml DMF içindeki çözeltisi 0-5°C'de karıştırılarak ilave edildi. Üzerine renk değişimi olana kadar sodyum asetat ilave edildi ve 2-3 saat karıştırıldıktan sonra karışım buz banyosundan çıkartıldı. 0,2 N soğuk hidroklorik asit ile çöktürülen ürün soğuk saf su ile yıkanarak etüvde 50°C'de kurutuldu. Elde edilen boyarmadde DMF/su karışımında saflaştırıldı. Verim: %87 EN: >300°C



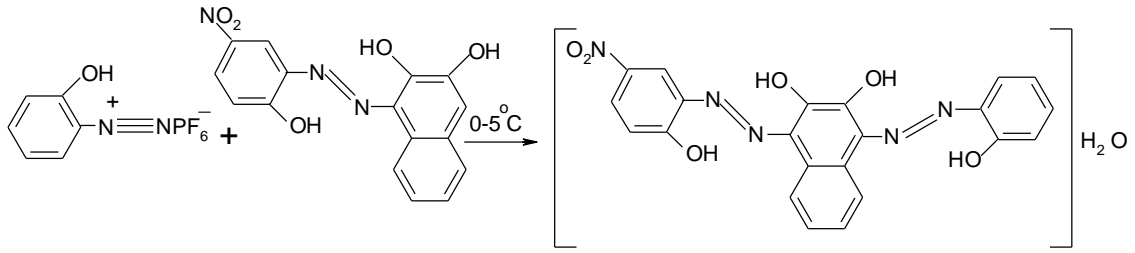
3.2.7. 1-(2-Hidroksi-5-nitrofenilazo)-4-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)]-2,3-naftalindiol Eldesi (VII)

2-Hidroksi-5-klorbenzendiazonyum klorür tuzunun (0,78 g ; $5,14 \cdot 10^{-3}$ mol) 1-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (1,67 g ; $5,14 \cdot 10^{-3}$ mol) boyarmaddesine kenetleme işlemi VI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle gerçekleştirildi ve saflaştırıldı. Verim: %63 EN: >300°C



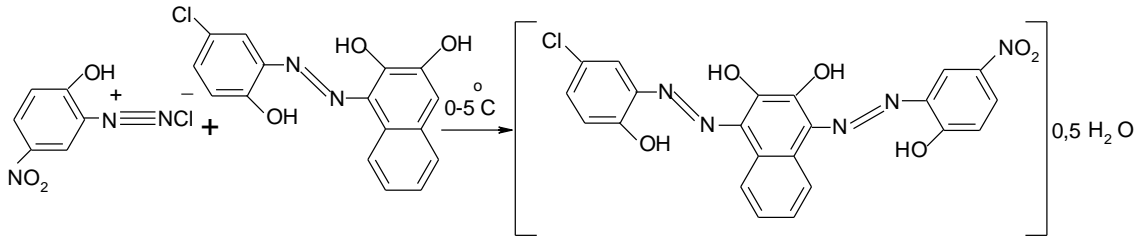
3.2.8. 1-(2-Hidroksi-5-nitrofenilazo)-4-(2-hidroksifenilazo)-2,3-naftalindiol Eldesi (VIII)

2-Hidroksibenzendiazonyum hekzaflorofosfat tuzu elde edildiği zaman süzme işlemi gerçekleştirilmeden tekrar DMF içerisinde çözülerek 1-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (0,79 g ; $2,43 \cdot 10^{-3}$ mol) boyarmaddesine kenetleme işlemi VI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle gerçekleştirildi ve saflaştırıldı. Verim: %37 EN: 274-275°C



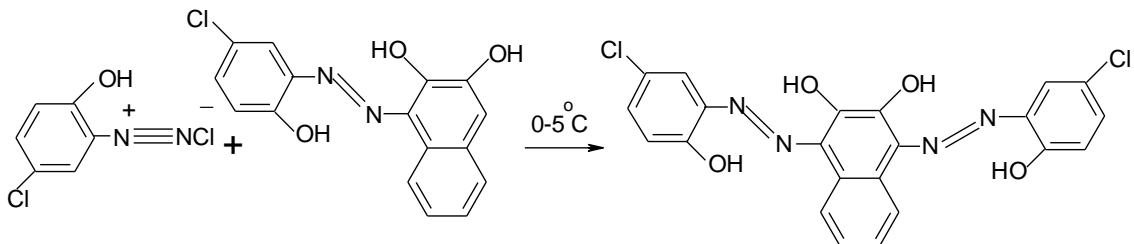
3.2.9. 1-(2-Hidroksi-5-klorfenilazo)-4-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-naftalindiol Eldesi (IX)

2-Hidroksi-5-nitrobenzendiazonyum klorür tuzunun (0,77 g ; $4,66 \cdot 10^{-3}$ mol) 1-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (1,46 g ; $4,66 \cdot 10^{-3}$ mol) boyarmaddesine kenetleme işlemi VI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle gerçekleştirildi ve saflaştırıldı. Verim: %59 EN: 295-296°C



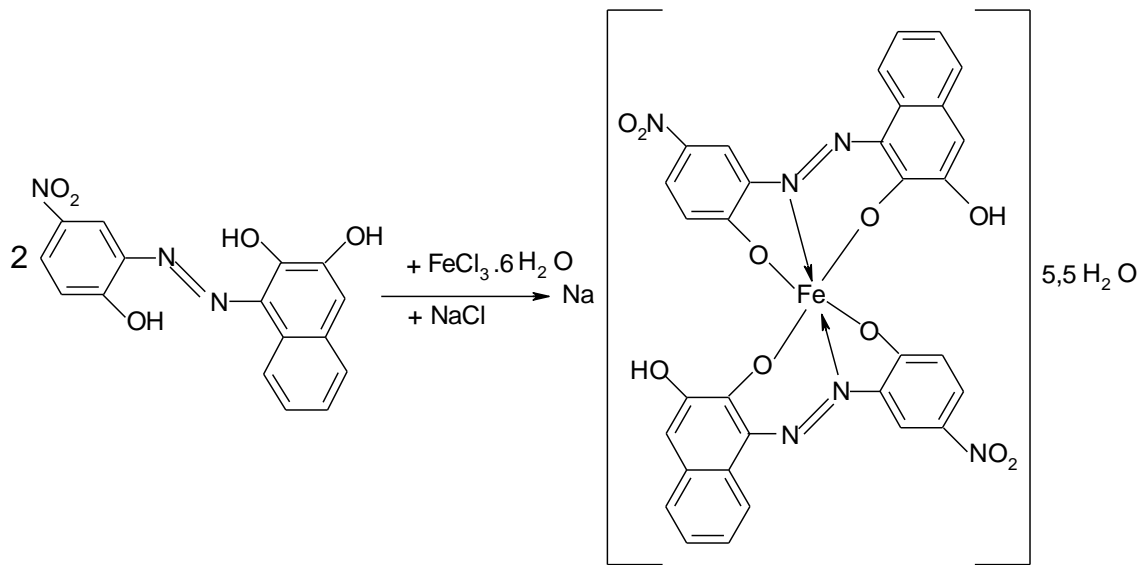
3.2.10. 1,4-Bis(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-naftalindiol Eldesi (X)

2-Hidroksi-5-klorbenzendiazonyum klorür tuzunun (0,46 g ; $3,03 \cdot 10^{-3}$ mol) 1-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (0,95 g ; $3,03 \cdot 10^{-3}$ mol) boyarmaddesine kenetleme işlemi VI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle gerçekleştirildi ve saflaştırıldı. Verim: %48 EN: 283-285°C



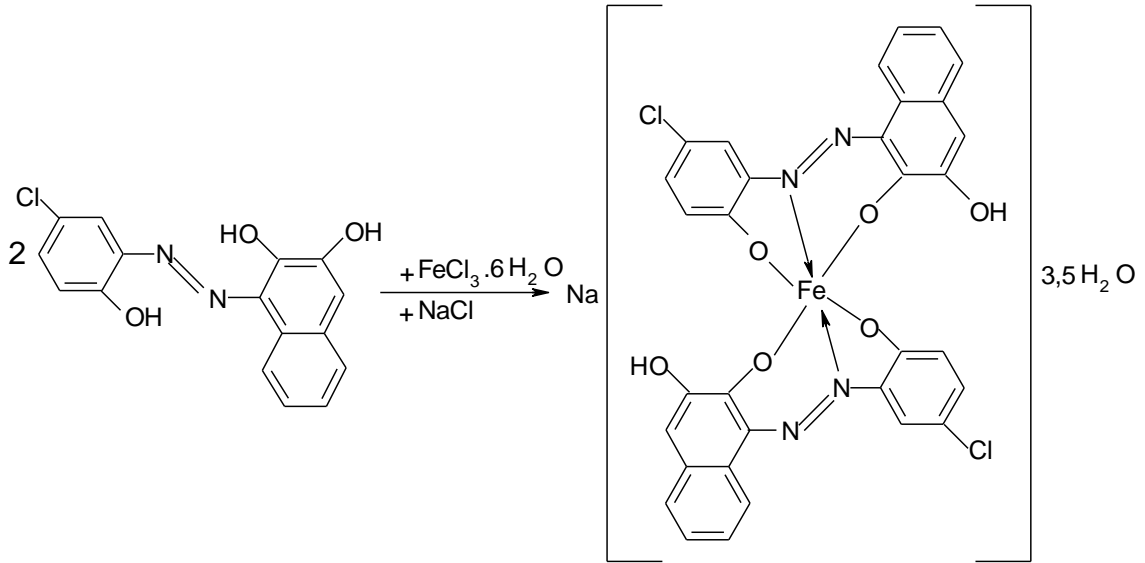
3.2.11. 1-(2-Hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin Boyarmaddesinin 1:2 Demir Kompleksinin {Sodyum bis[1-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin]ferrat(III)5,5su} Eldesi (XI)

1-(2-Hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (0,2 g ; $6,15 \cdot 10^{-4}$ mol) 20 ml DMF içerisinde çözülerek içerisine demir(III)klorür heksahidrat (0,083 g ; $3,07 \cdot 10^{-4}$ mol) ve sodyum asetat (0,051 g ; $6,15 \cdot 10^{-4}$ mol) ilave edildi. Karışım bir gece geri soğutucu altında kaynadıktan sonra, buzlu doymuş tuz çözeltisine ilave edilip çöktürüldü, süzüldü ve saf su ile 5-6 kez yıkandıktan sonra etüvde 50°C 'de kurutuldu
Verim: %37 EN: $>300^{\circ}\text{C}$



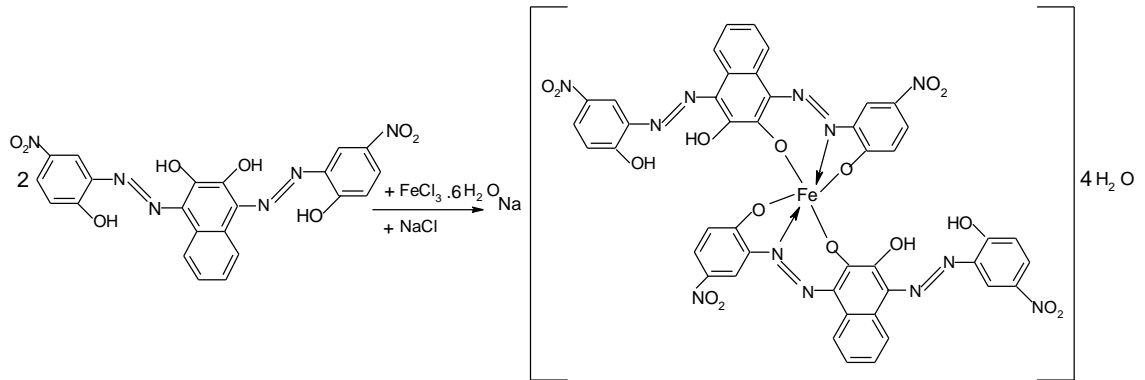
3.2.12. 1-(2-Hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin Boyarmaddesinin 1:2 Demir Kompleksinin {Sodyum bis[1-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin]ferrat(III)3,5su} Eldesi (XII)

XI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle 1-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (0,2 g ; $6,35 \cdot 10^{-4}$ mol) boyarmaddesinin demir kompleksi elde edildi. Verim: %39 EN: $>300^{\circ}\text{C}$



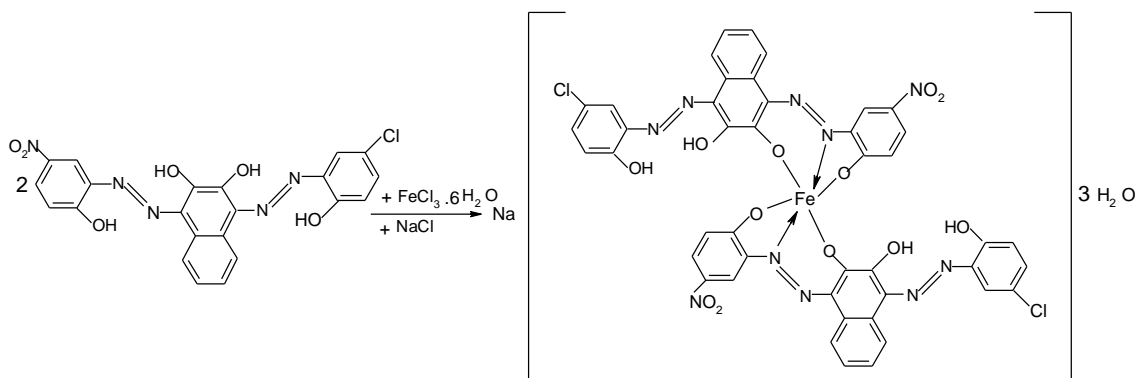
3.2.13. 1,4-Bis(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin Boyarmaddesinin 1:2 Demir Kompleksinin {Sodyum bis[1,4-di(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin]ferrat(III)4su} Eldesi (XIII)

XI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle 1,4-bis(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (0,2 g ; $4,08 \cdot 10^{-4}$ mol) boyarmaddesinin demir kompleksi elde edildi. Verim: %40 EN: $>300^\circ\text{C}$



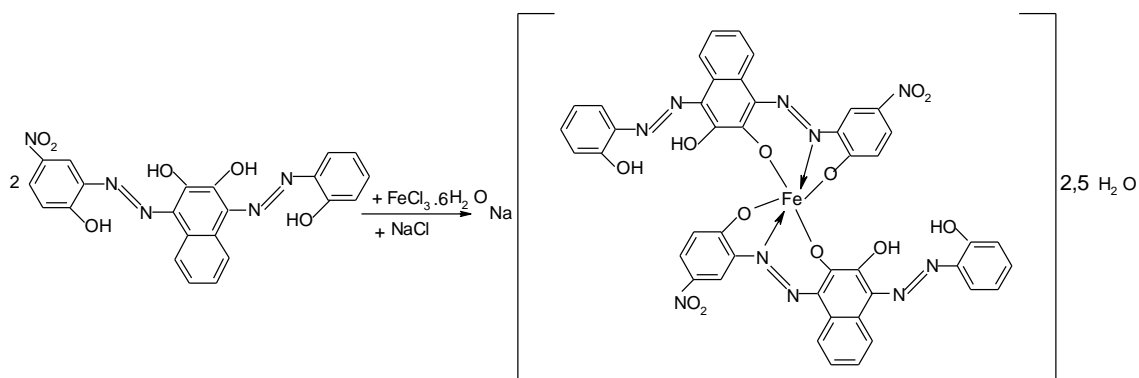
3.2.14. 1-(2-Hidroksi-5-nitrofenilazo)-4-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)]-2,3-dihidroksi naftalin Boyarmaddesinin 1:2 Demir Kompleksinin {Sodyum bis[1-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-4-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)]-2,3-dihidroksinaftalin]ferrat(III)3su }Eldesi (XIV)

XI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle 1-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-4-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (0,2 g ; $4,17 \cdot 10^{-4}$ mol) boyarmaddesinin demir kompleksi elde edildi. Verim: %39 EN: $>300^{\circ}\text{C}$



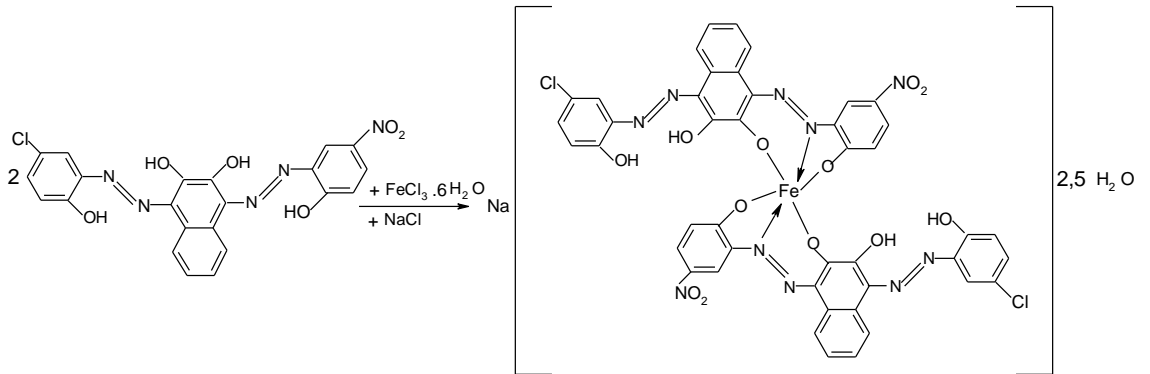
3.2.15. 1-(2-Hidroksi-5-nitrofenilazo)-4-(2-hidroksifenilazo)]-2,3-dihidroksinaftalin Boyarmaddesinin 1:2 Demir Kompleksinin {Sodyum bis[1-(2-hidroksi-5-nitrofenil-azo)-4-(2-hidroksifenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin]ferrat(III)2,5su} Eldesi (XV)

XI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle 1-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)-4-(2-hidroksifenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (0,2 g ; $4,49 \cdot 10^{-4}$ mol) boyarmaddesinin demir kompleksi elde edildi. Verim: %33 EN: $>300^{\circ}\text{C}$



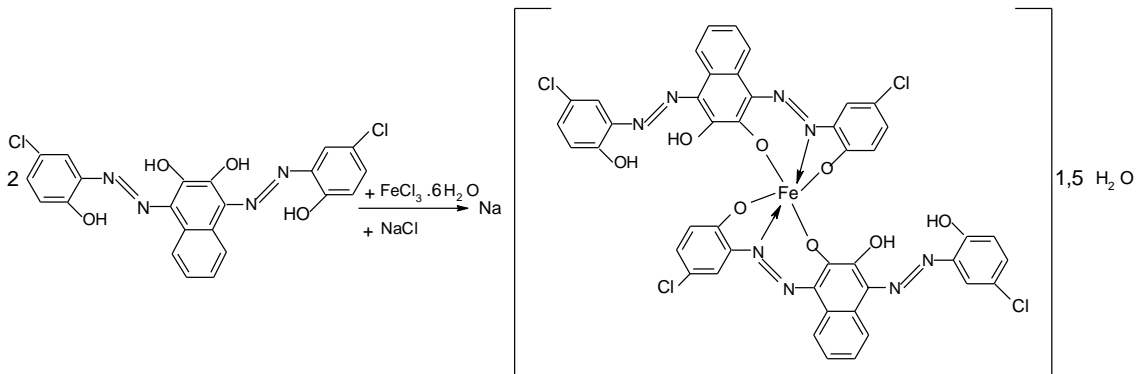
3.2.16. 1-(2-Hidroksi-5-klorfenilazo)-4-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)]-2,3-dihidroksi-naftalin Boyarmaddesinin 1:2 Demir Kompleksinin {Sodyum bis[1-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-4-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)]-2,3-dihidroksinaftalin]ferrat(III)2,5 su} Eldesi (XVI)

XI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle 1-(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-4-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)]-2,3-dihidroksinaftalin (0,2 g ; $4,17 \cdot 10^{-4}$ mol) boyarmaddesinin demir kompleksi elde edildi. Verim: %30 EN: $>300^\circ\text{C}$



3.2.17. 1,4-Bis(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin Boyarmaddesinin 1:2 Demir Kompleksinin {Sodyum bis[1,4-di(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin]ferrat(III)1,5su} Eldesi (XVII)

XI numaralı bileşiğin eldesinde uygulanan yöntemle 1,4-bis(2-hidroksi-5-klorfenilazo)-2,3-dihidroksinaftalin (0,2 g ; $4,26 \cdot 10^{-4}$ mol) boyarmaddesinin demir kompleksi elde edildi. Verim: %43 EN: $>300^\circ\text{C}$



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

Elde edilen boyarmaddelerin ve demir komplekslerinin elementel analiz sonuçları ve molekül ağırlıkları **Çizelge 4.1**'de görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarından deneysel değerlerle teorik değerlerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre metal boyarmadde oranı **XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII** numaralı komplekslerde 1:2 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları *

Bileşikler	MA g/mol	%C	%H	%N
IV $C_{16}H_{11}N_3O_5$	325	58,18 (59,07)	4,05 (3,38)	15,96 (12,92)
V $C_{16}H_{11}N_2O_3Cl \cdot 0,5H_2O$	323,5	59,38 (59,35)	3,98 (3,70)	10,69 (8,65)
VI $C_{22}H_{14}N_6O_8 \cdot H_2O$	508	51,87 (51,96)	4,06 (3,15)	16,79 (16,54)
VII $C_{22}H_{14}N_5O_6Cl \cdot H_2O$	497,5	54,38 (53,06)	4,04 (3,21)	14,47 (14,07)
VIII $C_{22}H_{15}N_5O_6 \cdot H_2O$	463	56,31 (57,01)	3,90 (3,67)	14,98 (15,11)
IX $C_{22}H_{14}N_5O_6Cl \cdot 0,5H_2O$	488,5	54,35 (54,04)	3,72 (3,07)	12,95 (14,32)
X $C_{22}H_{14}N_4O_4Cl_2$	469	56,76 (56,28)	3,74 (2,98)	11,68 (11,94)
XI $Na[Fe(C_{16}H_9N_3O_5)_2] \cdot 5,5H_2O$	824	44,29 (46,60)	2,93 (3,52)	11,14 (10,19)

Çizelge 4.1 Devamı Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları *

Bileşikler	MA g/mol	%C	%H	%N
XII Na[Fe(C ₁₆ H ₉ N ₂ O ₃ Cl) ₂] ₃ ·5H ₂ O	767	46,77 (50,06)	3,22 (3,26)	7,64 (7,30)
XIII Na[Fe(C ₂₂ H ₁₂ N ₆ O ₈) ₂] ₄ ·4H ₂ O	1127	46,89 (46,85)	3,32 (2,84)	14,49 (14,90)
XIV Na[Fe(C ₂₂ H ₁₂ N ₅ O ₆ Cl) ₂] ₃ ·3H ₂ O	1088	49,37 (48,52)	3,02 (2,75)	12,15 (12,86)
XV Na[Fe(C ₂₂ H ₁₃ N ₅ O ₆) ₂] ₂ ·5H ₂ O	1010	51,56 (52,27)	3,23 (3,07)	12,52 (13,86)
XVI Na[Fe(C ₂₂ H ₁₂ N ₅ O ₆ Cl) ₂] ₂ ·5H ₂ O	1079	48,05 (48,93)	2,98 (2,68)	10,41 (12,97)
XVII Na[Fe(C ₂₂ H ₁₂ N ₄ O ₄ Cl ₂) ₂] ₁ ·5H ₂ O	1040	50,24 (50,76)	3,56 (2,60)	10,68 (10,76)

*Parantez içindeki veriler teorik değerleri belirtmektedir.

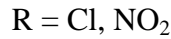
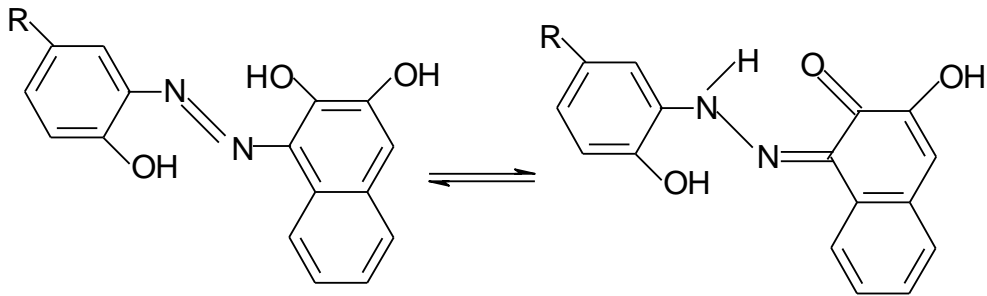
4.2. Kızıl Ötesi (IR) Çalışmaları

Elde edilen bileşiklerin IR spektrumlarındaki (·····) ve (—) ile çizilen pikler başlangıç maddelerine ait olup, sırasıyla 2,3-dihidroksinaftalinin O-H ve anilin türevlerinin N-H gerilme titreşimlerini belirtmektedir. Boyarmaddelere ait spektrumlarda (— — —) işareti ile gösterilen pikler başlangıç maddelerinden anilin türevlerinin diazolanırılması sonucu elde edilen diazonyum tuzlarının (-N⁺≡N) piklerine aittir. Spektrumlarda 2362-1800 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen pikler ise cihazdan kaynaklanan piklerdir.

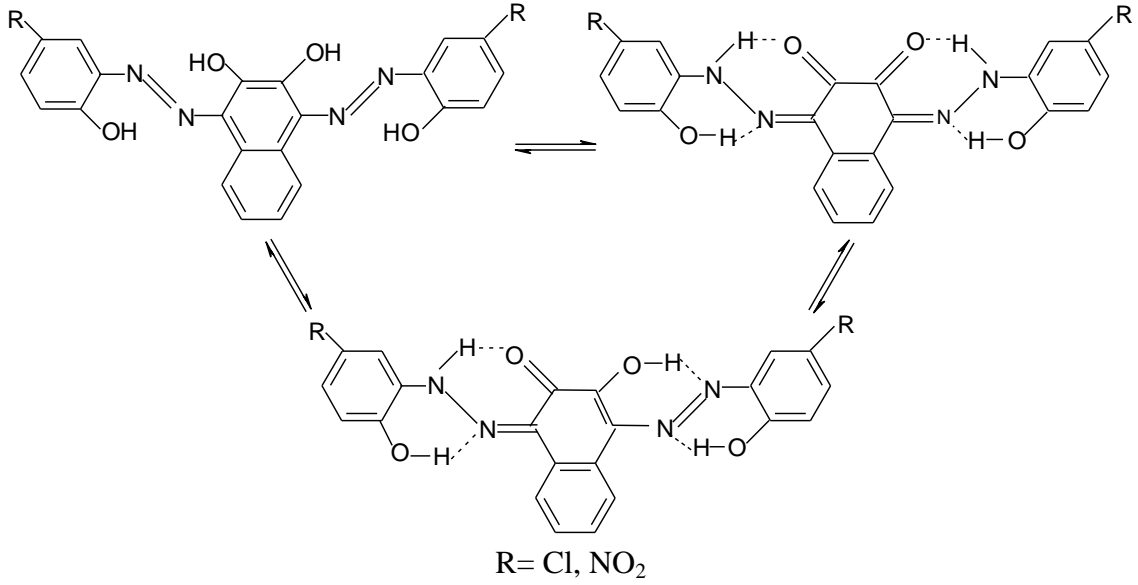
Infrared spektrumunda -N=N- grubunun soğurmasının değişken olması ve bazen aromatik grup titreşimleri ile çakışması, bu teknikte azo grubunun belirlenmesini güçleştirmektedir (Monahan ve Flannery, 1972; Law ve ark, 1993). 1570-1630 cm⁻¹ ve 1370-1440 cm⁻¹ bölgelerinde görülebilen -N=N- grubu ve 1150 cm⁻¹'deki Ar-N= grubuna ait gerilme titreşimleri yoğun pik bölgesinde olması sebebi ile belirlenemedi. 2-Hidroksi-5-kloranilin ve 2-hidroksi-5-nitroanilin türevlerinden elde edilen diazonyum tuzlarının 2150-2250 cm⁻¹'de verdiği (-N⁺≡N-) grubuna ait olan ve **Çizelge 4.2**'de görülen gerilme titreşimleri kaynaklara uygun olarak ortadan kalkmıştır (Özkınal, 2002).

Spektrumlarında $3675-2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen genelde yayvan pikler, elde edilen boyarmaddelerdeki *o*- ve *o*'-hidroksi gruplarının kaynaklara (Hsieh ve Desilets, 1990; Wang ve Hsu, 1991; Özkınalı, 2002) uygun olarak molekül içi hidrojen bağı yaptıklarını göstermektedir. Bu durum **Çizelge 4.4**'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki 16-10 ppm bölgesindeki piklerden de görülmektedir.

Yapısında 3-hidroksi grubu bulunduran boyarmaddelerde **Şekil 4.1**'de görüldüğü üzere azo-hidrazon tautomer yapıları bulunmaktadır. Azo-hidrazon yapısından kaynaklanan $>\text{C}=\text{O}$ ve naftol grubunun aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ titreşim pikleri, $1666-1575\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde belirlendi. Hidrazon yapısından kaynaklanan $>\text{C}=\text{O}$ piki ve naftol grubunun aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ titreşim pikleri daha önce çalışılmış olan 2,7-naftalindiol türevlerinden elde edilen *o,o*'-dihidroksiazobenzon bileşikleri için sırasıyla $1616-1628\text{ cm}^{-1}$ ve $1652-1667\text{ cm}^{-1}$ değerleri bulunmuştur. 1-Fenilazo-2-naftol için hidrazon yapısından kaynaklanan $>\text{C}=\text{O}$ piki 1630 cm^{-1} , 1-(*p*-nitro-fenilazo)-2-naftol için ise 1615 cm^{-1} olarak bulunmuş olup, kaynaklara uygun olduğu görülmektedir (Monahan ve Flannery, 1972). **Şekil 4.2**'de **VI** ve **X** numaralı bisazo boyarmaddelerine ait azo-hidrazon tautomer yapıları görülmektedir.



Şekil 4.1 **IV** ve **V** numaralı monoazo boyarmaddelere ait azo-hidrazon tautomer yapıları



Şekil 4.2 VI ve X numaralı bisazo boyarmaddelere ait muhtemel azo-hidrazon tautomer yapıları

Elde edilen komplekslerdeki Fe-O bağına ait gerilme titreşimleri $697-707\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde zayıf şiddette tek pik olarak belirlenmiştir.

Klor türevi boyarmaddelerde ve komplekslerde, $1020-1120\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmesi gereken aromatik $=C-Cl$ bağına ait gerilme pikleri (Özkınalı, 2002), hem piklerin zayıf olması hem de yoğun pik bölgesi olması sebebiyle belirlenemedi. Bu durum kaynaklara uygundur.

Nitro türevi (IV, VI, VII, VIII, IX, XI, XIII, XIV, XV, XVI) boyarmadde ve komplekslerin yapısında bulunan NO₂ grubuna ait pikler kaynaklara uygun olarak (Hsieh ve Desilets, 1990; Silverstein ve Webster, 1996) $1493-1463\text{ cm}^{-1}$, $1337-1327\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde iki adet kuvvetli pik olarak gözlenmiştir

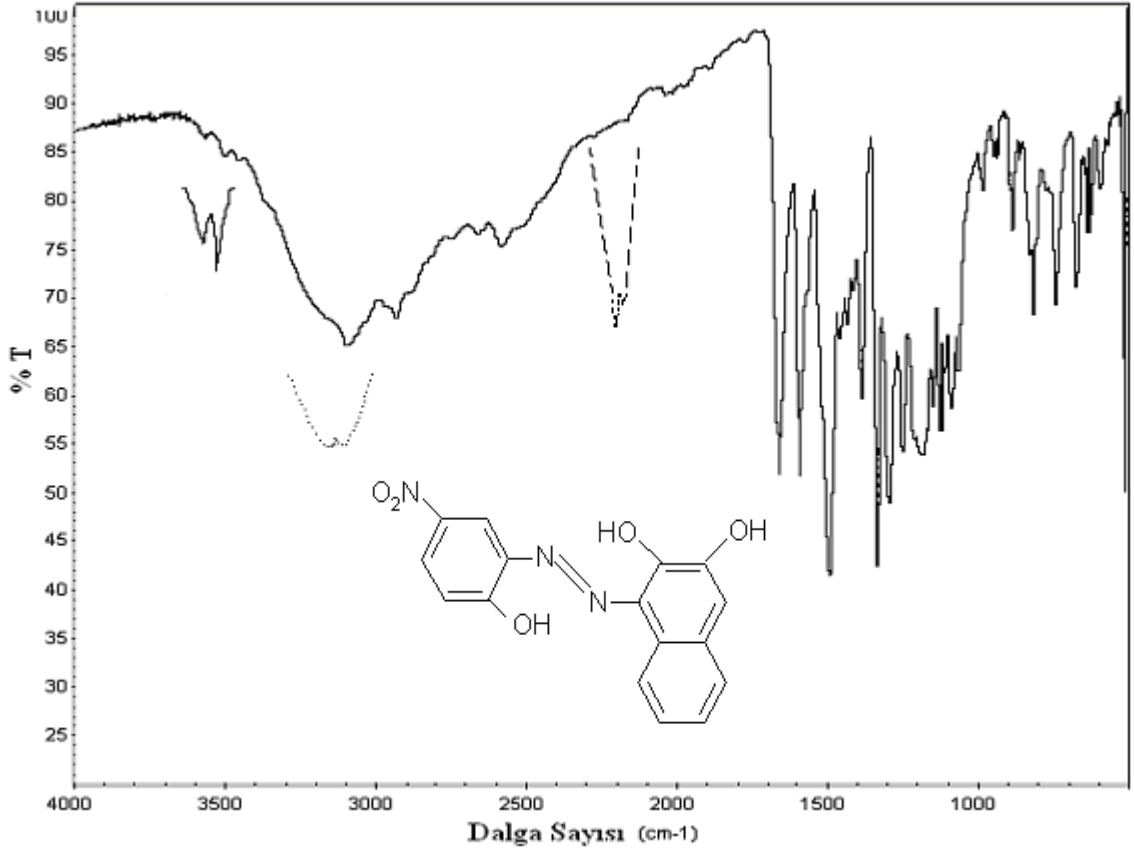
Boyarmaddelere ait IR spektrumları **Şekil 4.3 – Şekil 4.16**'da verilmiştir.

Çizelge 4.2 I-XXII Bileşiklerinin karakteristik IR titreşim değerleri (cm⁻¹)

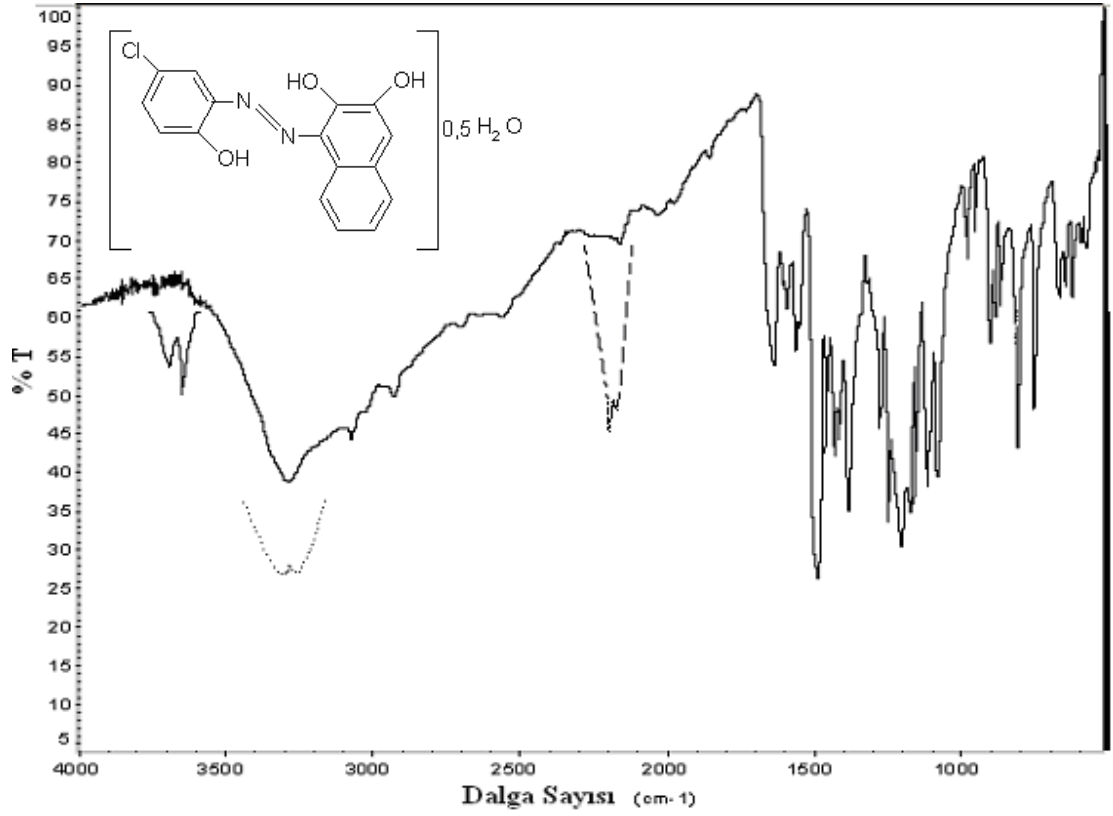
Bileşik	-N⁺≡N-	O-H	=C-H	-NO₂	C=O,C=C-	Ar-O	Fe-O
I	2212,2180	3489-2570	3131	1550,1355	1615	1221	-
II	2136	3514-2595	3106	-	1615	1224	-
IV	-	3575-2505	3097	1492,1334	1660,1591	1182	-
V	-	3600-2565	3073	-	1639,1593	1203	-
VI	-	3450-2577	3099	1492,1333	1664,1591	1191	-
VII	-	3525-2570	3094	1493,1334	1659,1594	1190	-
VIII	-	3527-2583	3098	1489,1335	1666,1593	1193	-
IX	-	3505-2562	3093	1493-1337	1650-1594	1209	-
X	-	3525-2559	3075	-	1651,1591	1209	-
XI	-	3675-2505	3094	1474-1330	1646,1581	1280	700
XII	-	3600-2570	3066	-	1645-1581	1278	707

Çizelge 4.2 Devamı I-XXII Bileşiklerinin karakteristik IR titreşim değerleri (cm⁻¹)

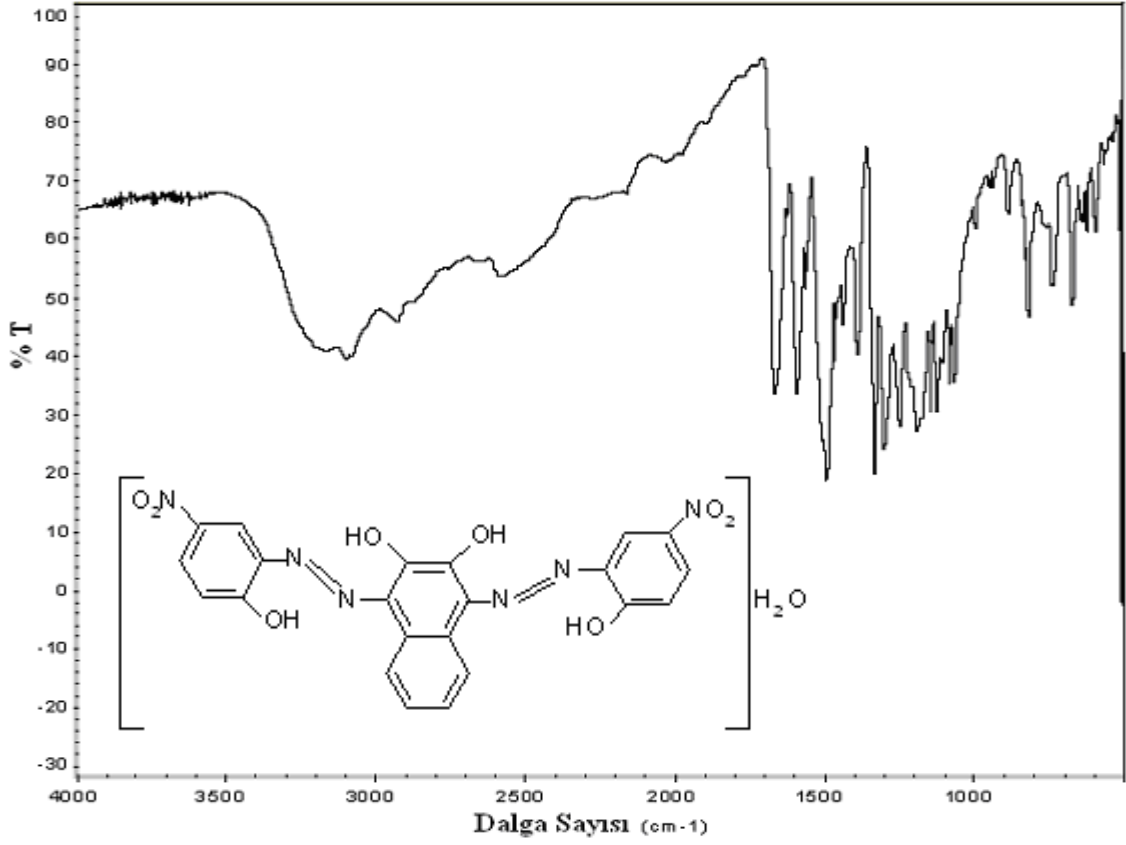
Bileşik	-N⁺≡N-	O-H	=C-H	-NO₂	C=O,C=C-	Ar-O	Fe-O
XIII	-	3584-2500	3081	1472,1327	1657,1582	1273	701
XIV	-	3626-2571	3076	1463,1333	1652,1579	1272	700
XV	-	3600-2575	3095	1469,1327	1657,1575	1279	697
XVI	-	3600-2565	3065	1463,1330	1650,1582	1270	707
XVII	-	3600-2500	3062	-	1655,1584	1267	703



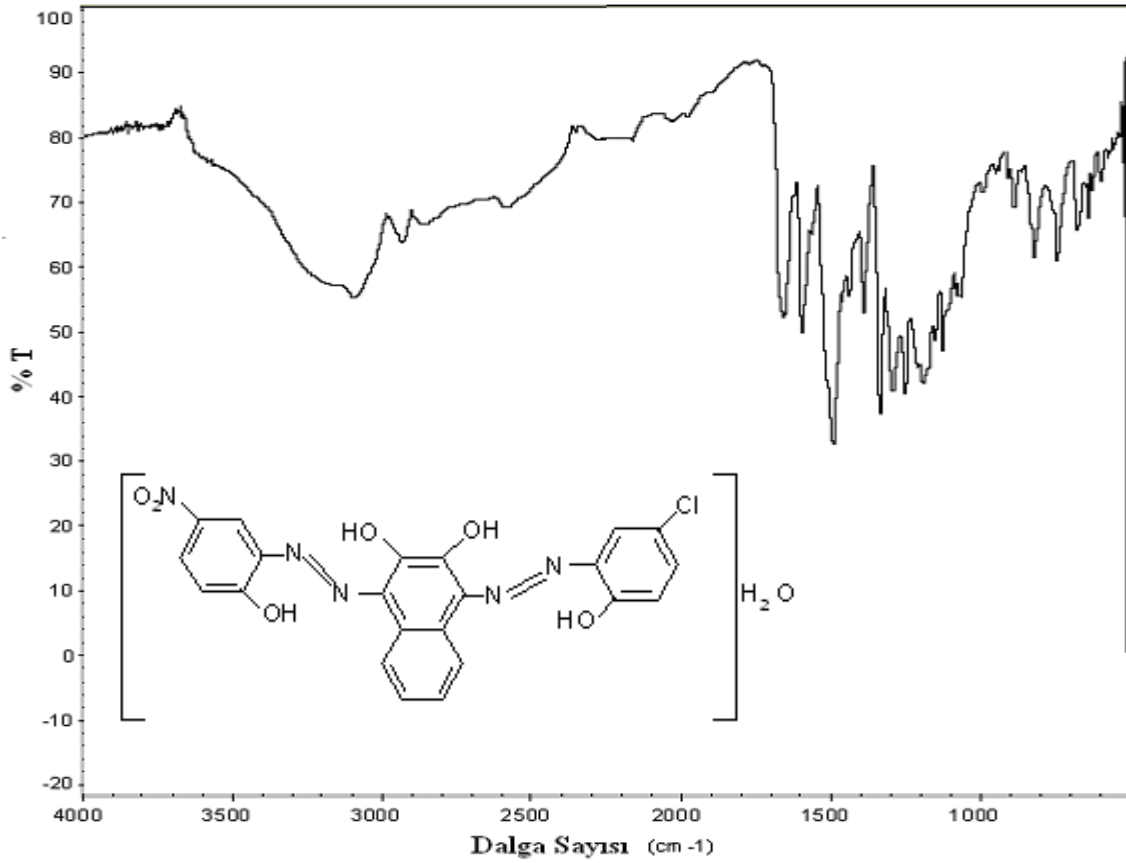
Şekil 4.3 IV Numaralı bileşiğin IR spektrumu



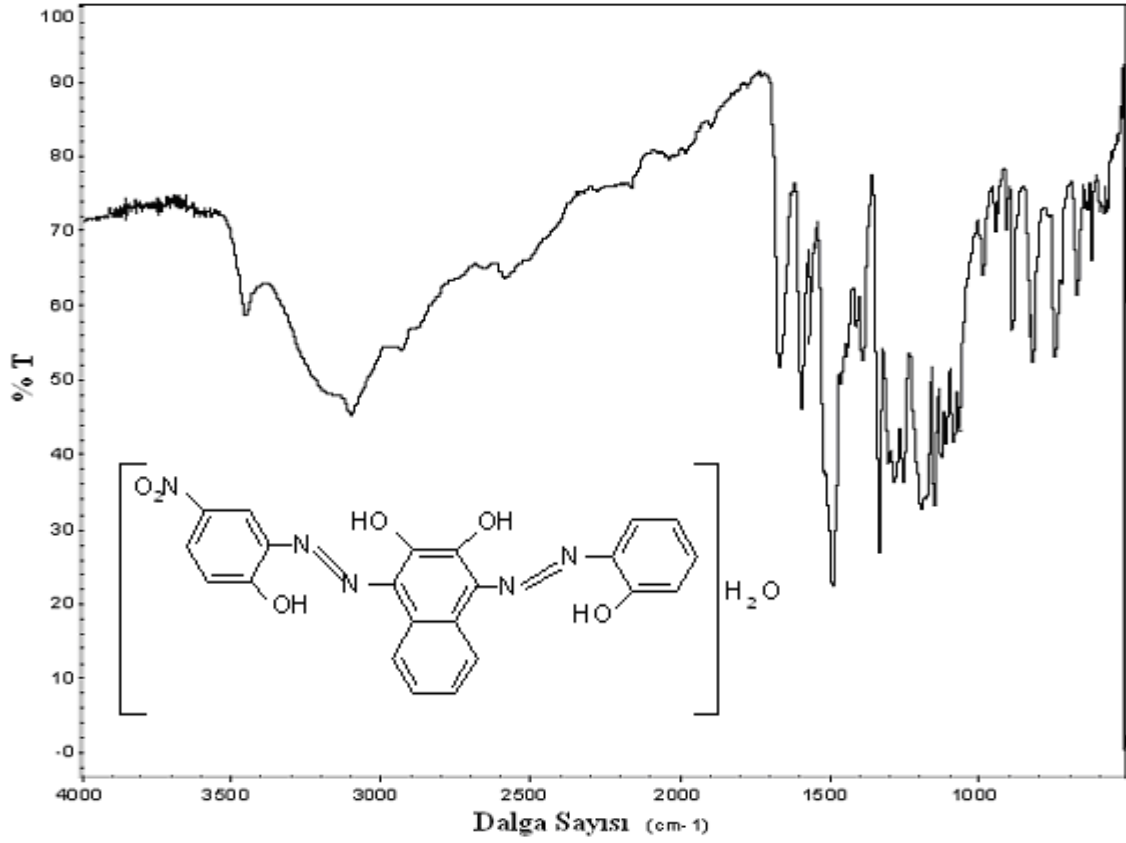
Şekil 4.4 V Numaralı bileşiğin IR spektrumu



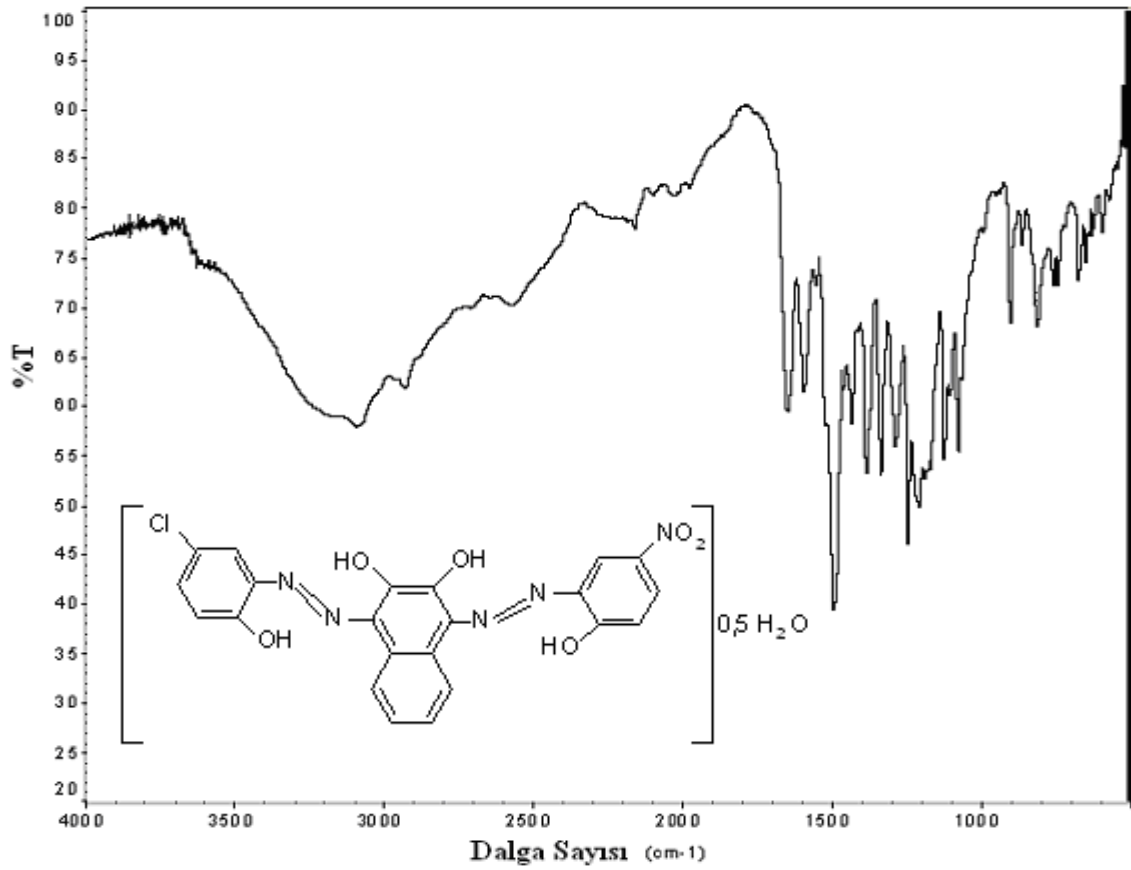
Şekil 4.5 VI Numaralı bileşiğin IR spektrumu



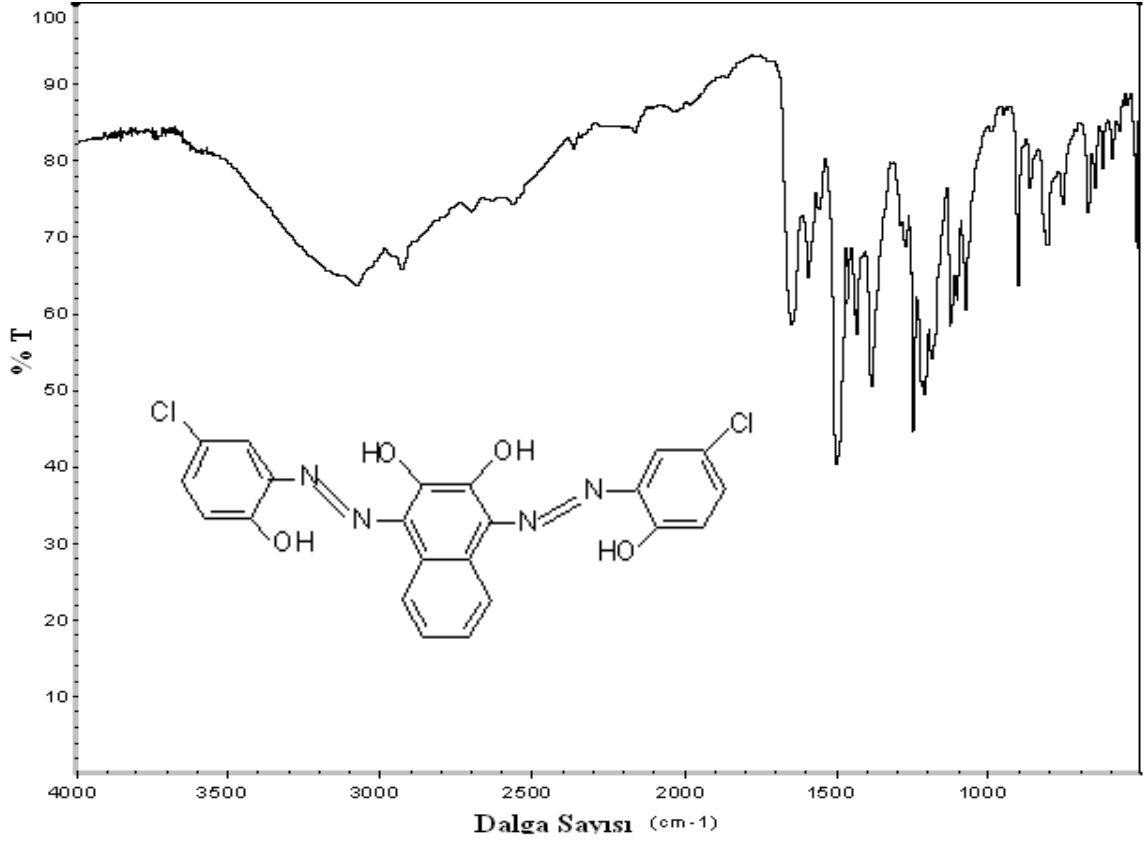
Şekil 4.6 VII Numaralı bileşiğin IR spektrumu



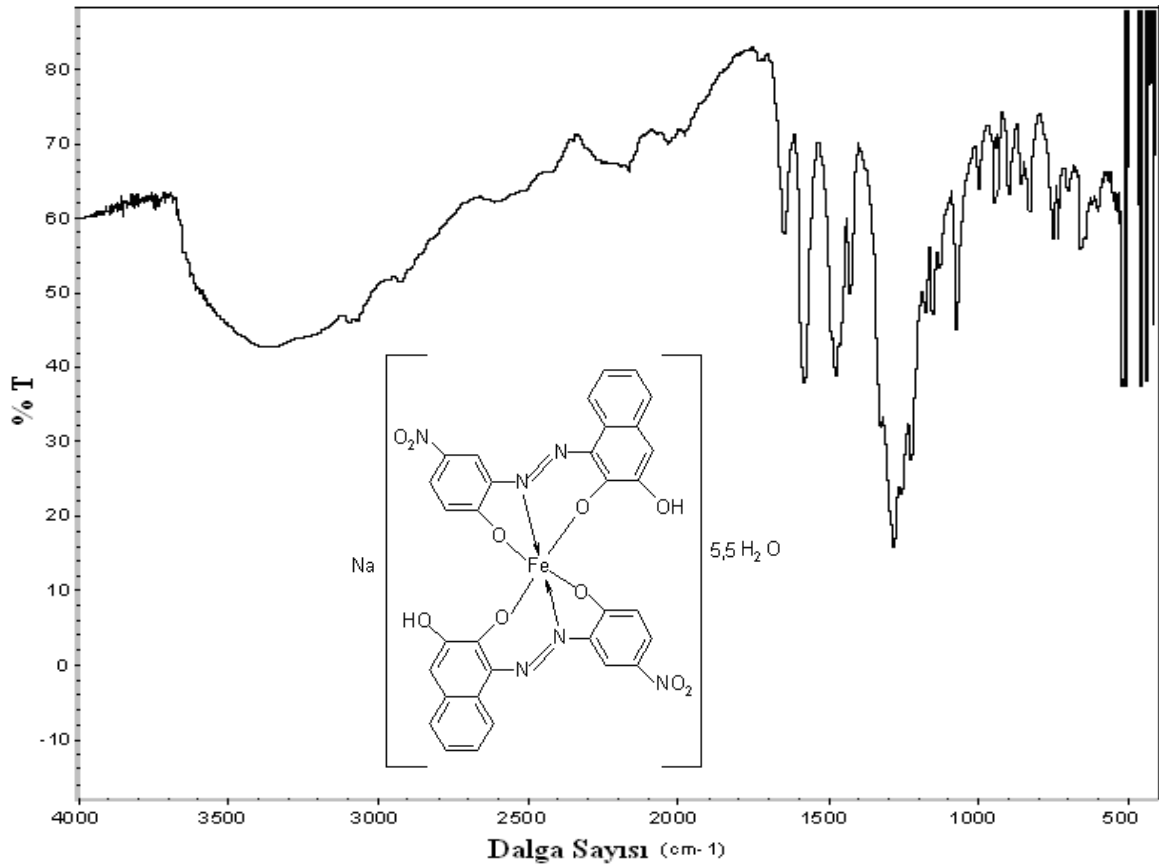
Şekil 4.7 VIII Numaralı bileşiğin IR spektrumu



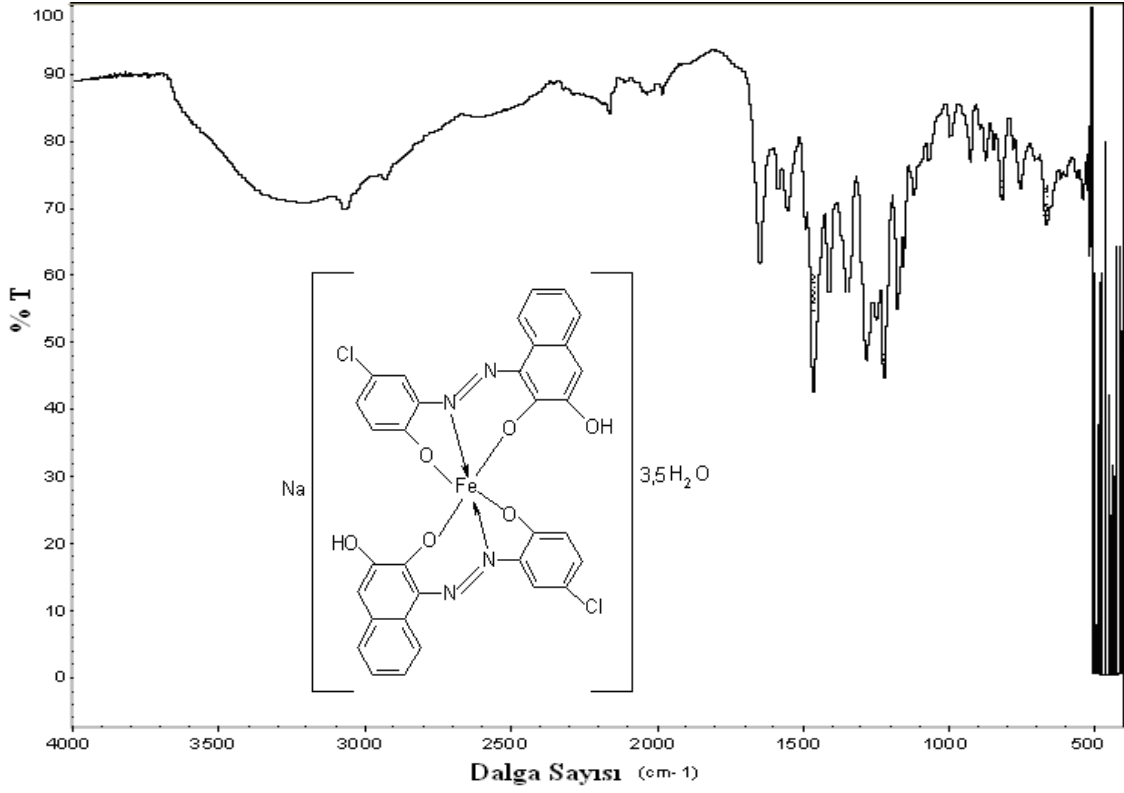
Şekil 4.8 IX Numaralı bileşiğin IR spektrumu



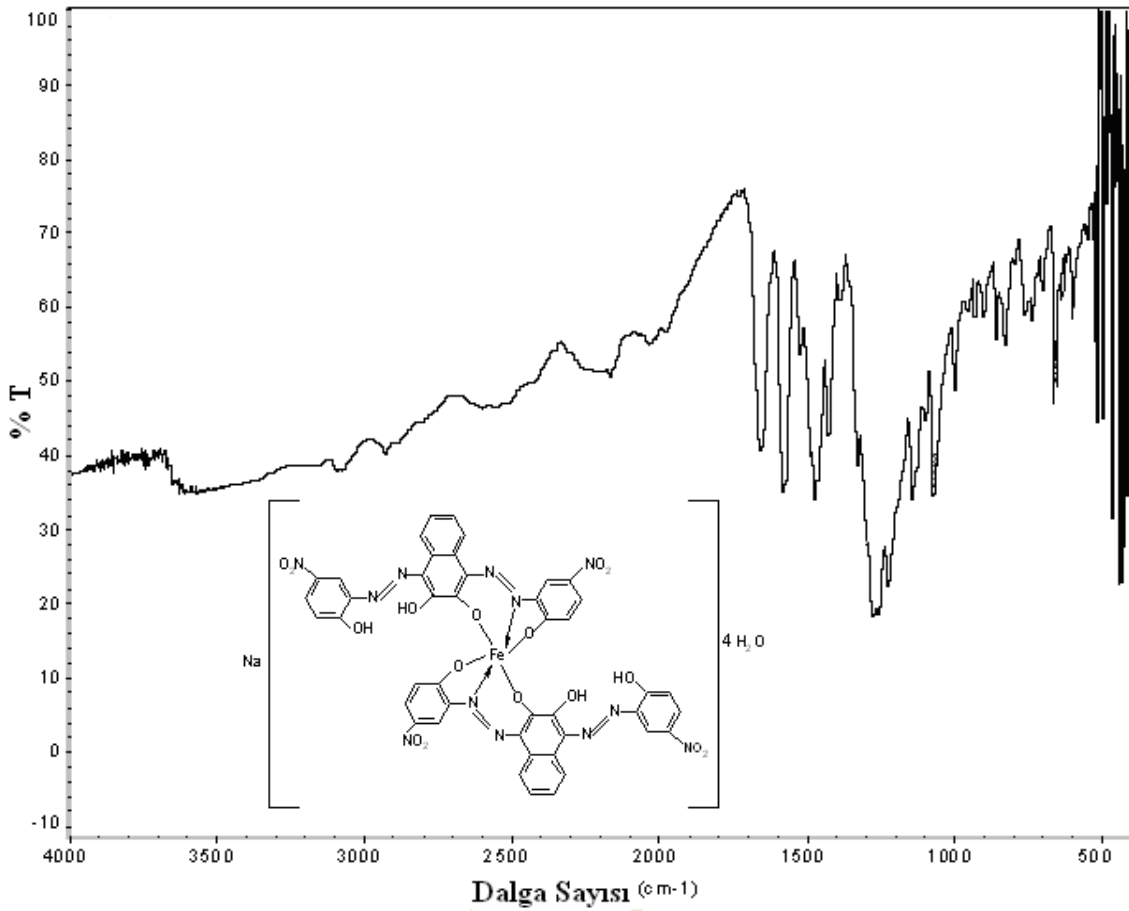
Şekil 4.9 X Numaralı bileşiğin IR spektrumu



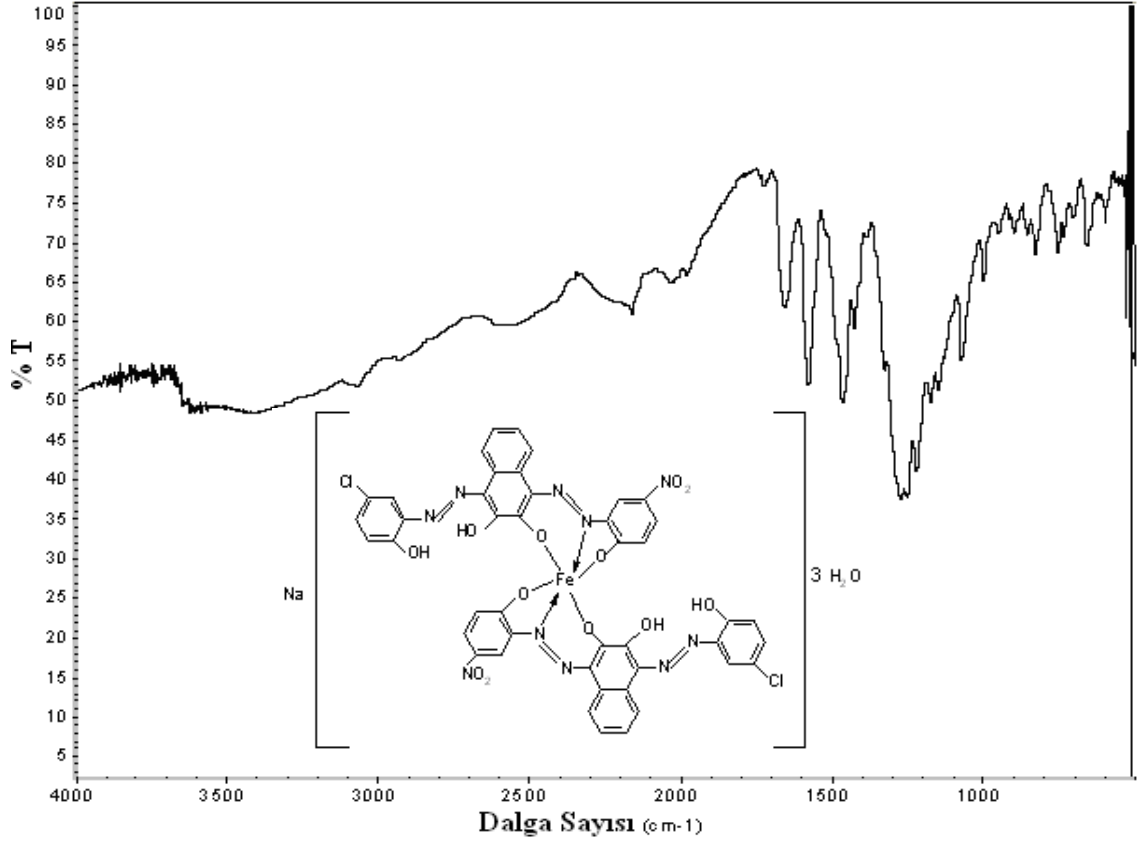
Şekil 4.10 XI Numaralı bileşiğin IR spektrumu



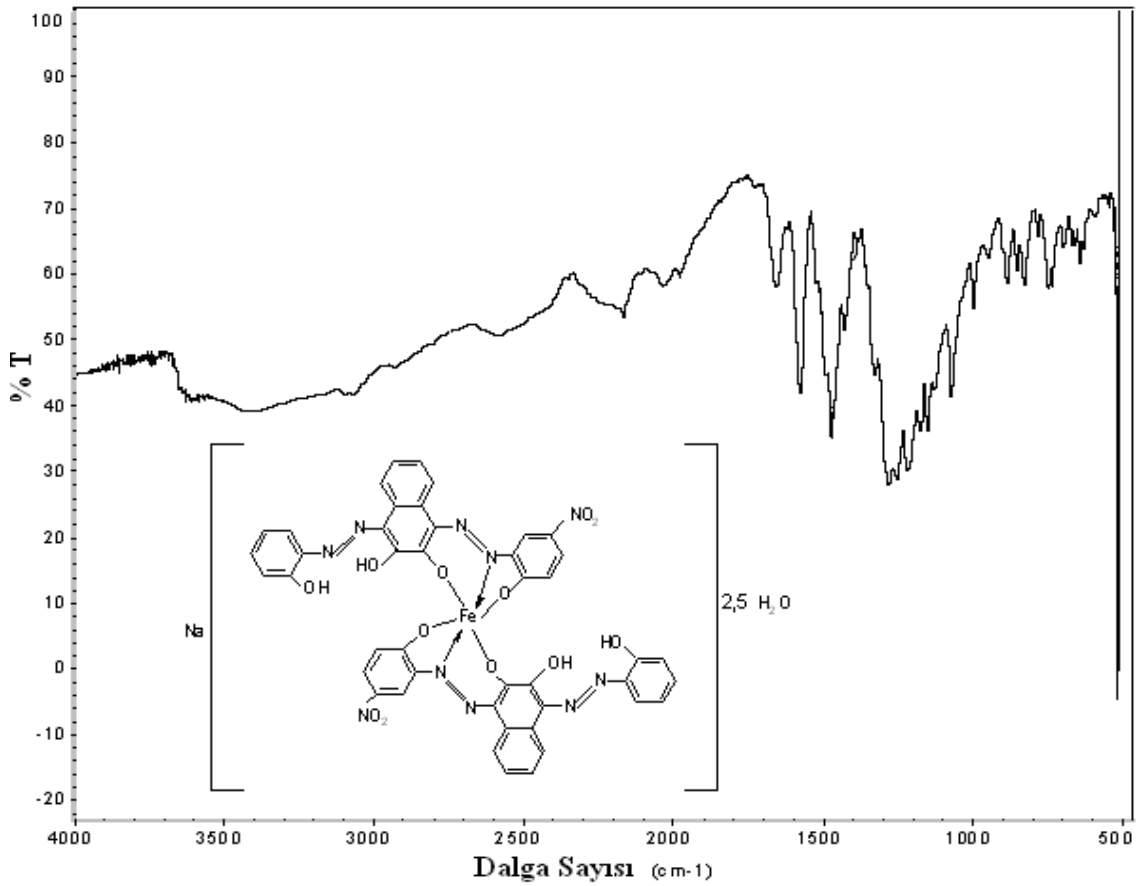
Şekil 4.11 XII Numaralı bileşiğin IR spektrumu



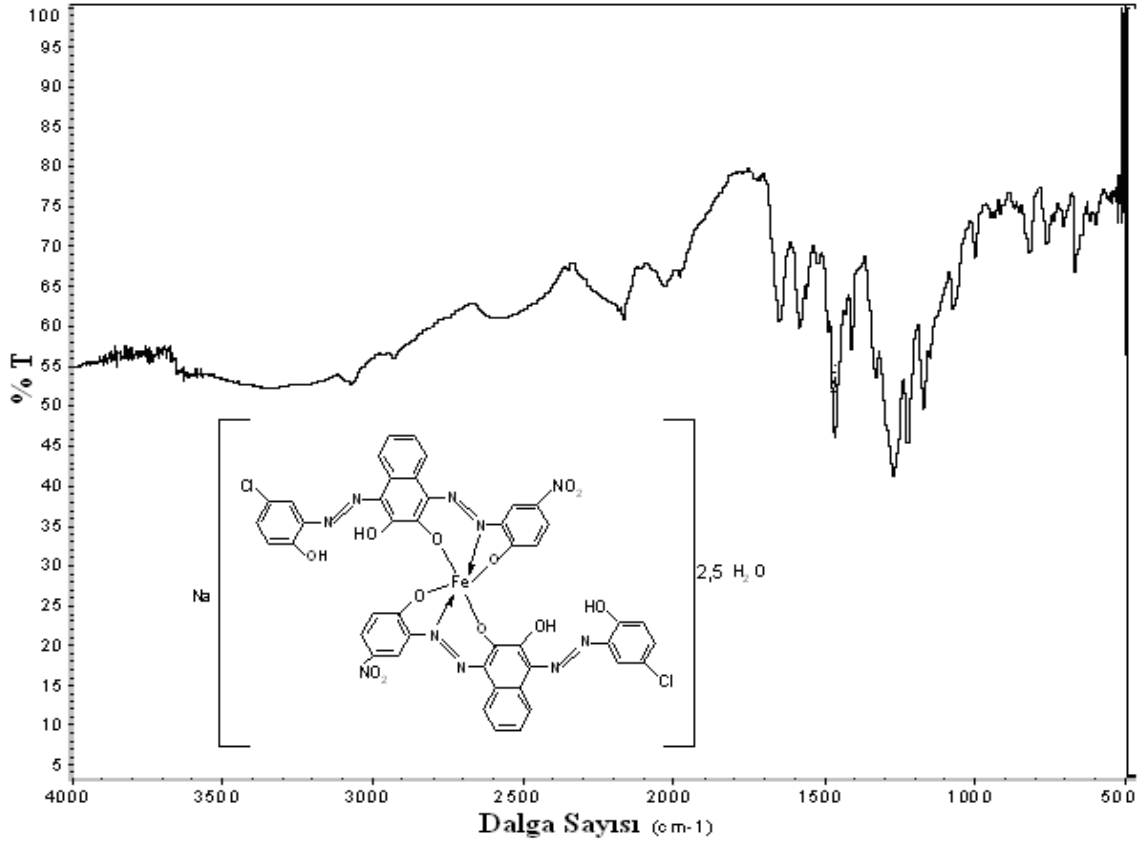
Şekil 4.12 XIII Numaralı bileşiğin IR spektrumu



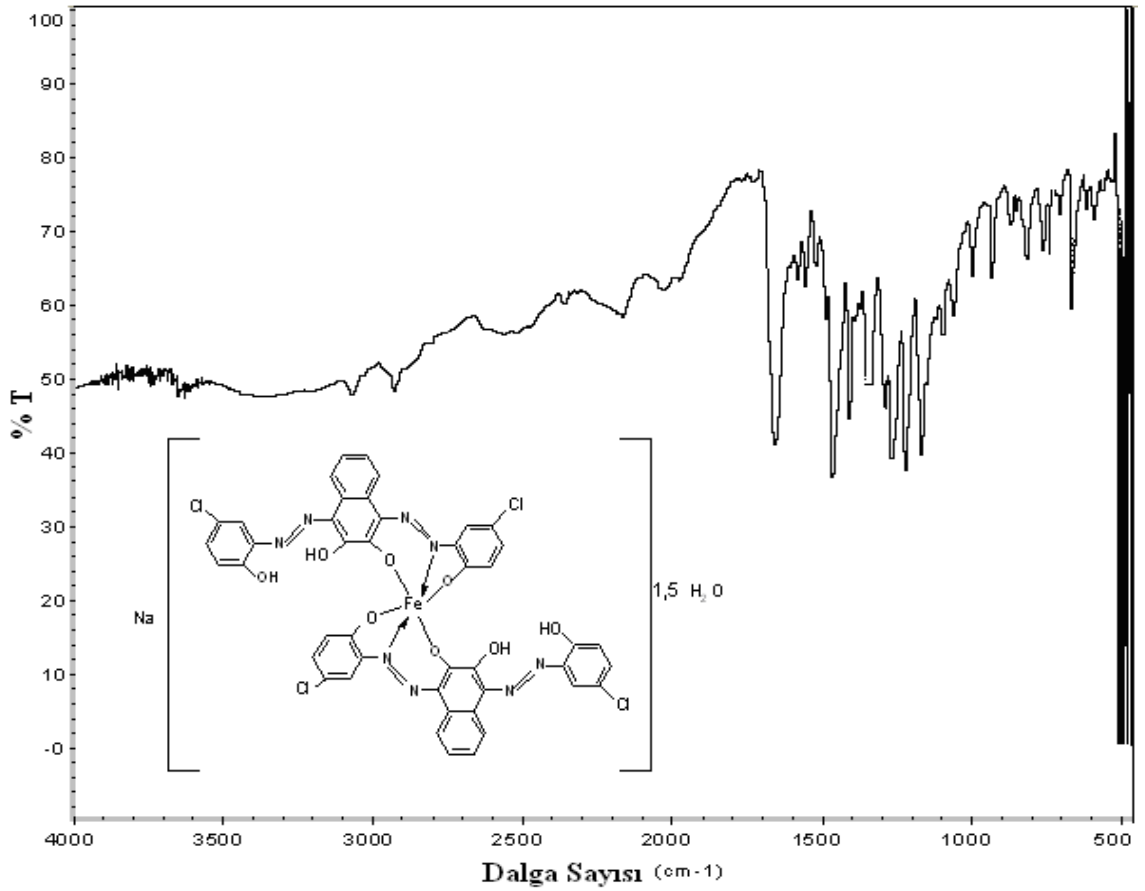
Şekil 4.13 XIV Numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.14 XV Numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.15 XVI Numaralı bileşiğin IR spektrumu



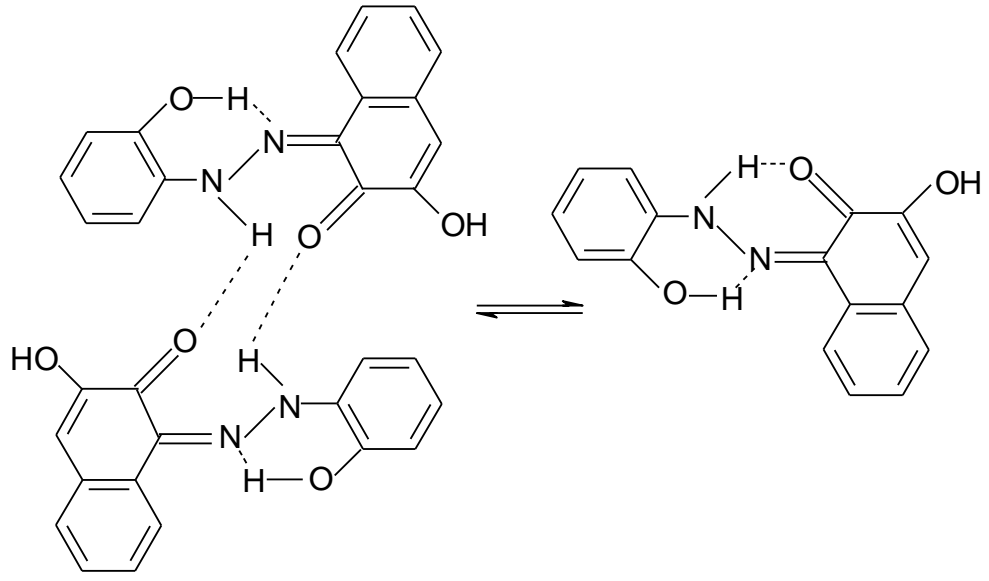
Şekil 4.16 XVII Numaralı bileşiğin IR spektrumu

4.3. Mor Ötesi ve Görünür Bölge (UV-VIS) Çalışmaları

Elde edilen boyarmaddelerin ve demir komplekslerinin UV-VIS spektrumları bileşiklerin çözünürlüklerine bağlı olarak DMF içerisinde $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$ M derişimleri aralığında kaydedilerek, soğurma dalga boyları ve molar soğurma katsayıları belirlendi. Kaynaklarda orto- ve para hidroksil grubu bulunduran bazı azo bileşiklerinde azo-hidrazon tautomerleri bulunmaktadır. Bu tür bileşiklerin UV-VIS spektrumlarında 500-700 nm gibi uzun dalga boylarında hidrazon tautomerlerinin, 400-500 nm gibi kısa dalga boylarında ise azo tautomerlerinin soğurma yaptığı belirtilmektedir (Griffiths, 1976; Lycka ve Machacek, 1986; Lycka ve Jirman, 1989; Hsieh ve Desilets, 1990;). Elde edilen boyarmaddelerin **Çizelge 4.3**'de görüldüğü üzere azo-hidrazon tautomerlerine uygun pikler verdiği belirlendi. Boyarmaddelerin komplekslerinin soğurma dalga boylarının kaynaklara uygun olarak 500-700 nm gibi uzun dalga boyuna kaydıkları gözlemlendi (Başer, 1990; Hsieh ve Desilets, 1990; Kocaokutgen ve ark, 1998; Özkınalı, 2002).

Monoazo ve bisazo boyarmaddelerinin DMF içerisinde çekilen UV-VIS spektrumları incelendiğinde 434-457 nm arasındaki bölgede azo tautomerlerine ait, 495-790 nm arasındaki bölgede ise hidrazon tautomerlerine ait soğurma pikleri gözlemlendi. Bisazo boyarmaddelerinin DMF içerisinde çekilen UV-VIS spektrumları incelendiğinde azo-hidrazon tautomer yapısından kaynaklanan piklerin 502-790 nm gibi geniş bir bölgeye yayılmış olması bisazo boyarmaddelerinde hidrazon tautomerinin daha baskın olduğunu göstermektedir. **IX** numaralı bisazo boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 15,16 ppm bölgesindeki pik hidrazon tautomerinin varlığını göstermektedir.

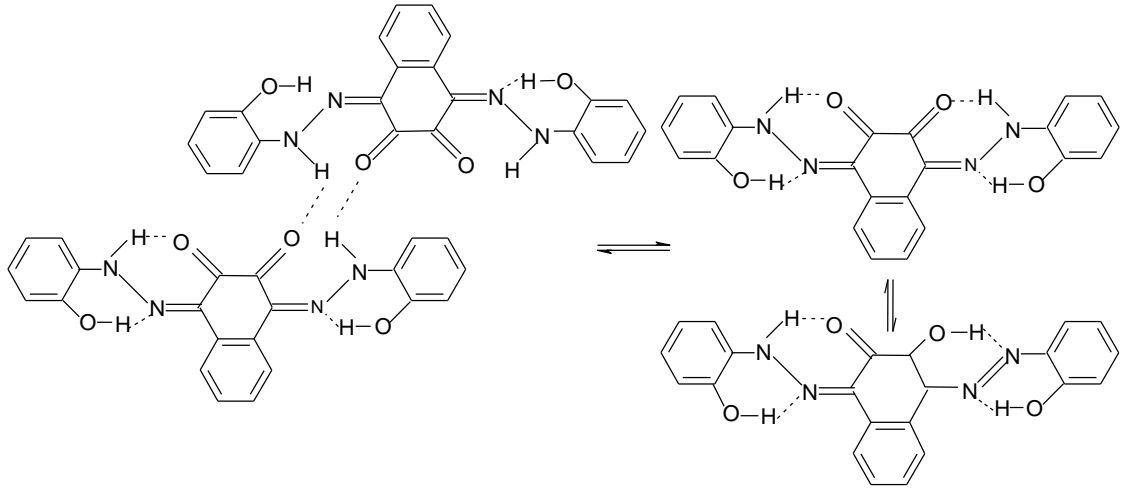
Azo-hidrazon tautomerlerine ilaveten, kaynaklarda belirtildiği gibi elde edilen boyarmaddeler derişimlerine göre **Şekil 4.17**'deki gibi monoazo boyarmaddesine ait hidrazo-monomer ve hidrazo-dimer yapıları bulundurabilirler (Hsieh ve Desilets, 1990; Shuhaibar ve Pasch, 1991; Dakiky ve Nemcova, 2000). Bisazo boyarmaddelerine ait monohidrazon ve dihidrazon yapıları derişimlerine göre **Şekil 4.18**'deki gibi dimerik veya monomerik etkileşimler halinde bulunabileceği düşünülmektedir.



Dimer yapı
derişik çözeltide

Monomer yapı

Şekil 4.17 *o,o'*-Dihidroksiazo monoazo boyarmaddesine ait dimer ve monomer yapılar



Dimer yapı
derişik çözeltide

Monomer yapı

Şekil 4.18 *o,o'*-Dihidroksiazo bisazo boyarmaddesine ait muhtemel dimer ve monomer yapılar

IV numaralı monoazo bileşiğinin DMF içerisinde çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde, azo tautomer yapısından kaynaklanan pik 441 nm bölgesinde gözlemlendi. Bileşiğin 592 nm ve 634 nm de kısmen çakışmış ve 768 nm’de omuz şeklindeki hidrazon tautomerlerinden (muhtemel dimerik ve monomerik yapılar) kaynaklanan pikleri görülmektedir. **IV** numaralı bileşiğin bisazo türevi olan **VI** numaralı bileşikte benzer şekilde azo tautomeri 437 nm de, hidrazon tautomerlerinden ikisi 509 nm ve 570 nm de olmak üzere bileşiğe göre kısa dalga boyuna kaymıştır. **IV** numaralı bileşikte omuz şeklinde görülen 768 nm’deki pik, bu bileşikte 719 nm de çok daha kuvvetli pik olarak görülmektedir.

IV numaralı bileşiğin 441 nm, 592 nm ve 634 nm deki pikleri, bileşiğin 1:2 metal kompleksi olan **XI** numaralı bileşikte, **Şekil 4.26**’da görüldüğü üzere, 500 nm’nin altına kısa dalga boyuna kayarken, ardından pikin bir eğri şeklinde azalmaya devam ettiği ve 785 nm de küçük bir omuz şeklinde soğurma yaptığı görülmektedir.

VI numaralı bisazo bileşiğinin 1:2 metal kompleksi olan **XIII** numaralı bileşikte, azo tautomer yapısından kaynaklanan pik 427 nm bölgesinde gözlemlendi. Bileşiğin hidrazon tautomerinden kaynaklanan piki ise 555 nm bölgesinde gözlemlendi. Ardından da pikin bir eğri şeklinde azalmaya devam ettiği ve 801 nm de küçük bir omuz şeklinde soğurma yaptığı **Şekil 4.28**’de görülmektedir.

V numaralı monoazo bileşiğinin DMF içerisinde çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde, hidrazon tautomer yapısından kaynaklanan pik 495 nm bölgesinde gözlemlendi. Bileşiğin bisazo türevi olan **X** numaralı bileşikte ise azo tautomeri 434 nm de, hidrazon tautomeri ise 505 nm ve 541 nm de kısmen çakışmış pikler şeklinde görülmektedir.

V numaralı bileşiğin 495 nm deki hidrazon pikinin, 1:2 metal kompleksi olan **XII** numaralı bileşikte 486 nm bölgesine kaydığı görülmektedir. Ardından da pikin bir eğri şeklinde azalmaya devam ettiği ve 810 nm de küçük bir omuz şeklinde soğurma yaptığı **Şekil 4.27**’de görülmektedir.

X numaralı bileşiğin 1:2 metal kompleksi olan **XVII** numaralı bileşikte azo tautomeri 462 nm de, hidrazon tautomerleri ise 577 nm, 745 nm ve 807 nm de olmak üzere **X** numaralı bileşiğe göre uzun dalga boyuna kaymıştır.

VII numaralı bisazo bileşiğinin UV-VIS spektrumu incelendiğinde azo tautomer yapısından kaynaklanan pik 436 nm bölgesinde gözlemlendi. Bileşiğin 594 nm, 650 nm ve 790 nm de omuz şeklindeki hidrazon tautomerlerinden kaynaklanan pikleri **Şekil 4.22**'de görülmektedir. **VII** numaralı bisazo bileşiğinin 1:2 metal kompleksi olan **XIV** numaralı bileşikte, azo tautomer yapısından kaynaklanan pik 420 nm'de gözlenirken, hidrazon tautomerinden kaynaklanan pik ise 488 nm'de gözlemlendi. Ardından da pikin bir eğri şeklinde azalmaya devam ederek, 800 nm'de küçük bir omuz şeklinde soğurma yaptığı **Şekil 4.29**'da görülmektedir.

VIII numaralı bisazo bileşiğinin UV-VIS spektrumu incelendiğinde azo tautomer yapısından kaynaklanan pik 457 nm bölgesinde gözlemlendi. Bileşiğin 518 nm, 579 nm, 645 nm ve 775 nm de omuz şeklindeki hidrazon tautomerlerinden kaynaklanan pikleri **Şekil 4.23**'de görülmektedir. **VIII** numaralı bisazo bileşiğinin 1:2 metal kompleksi olan **XV** numaralı bileşikte azo tautomer yapısından kaynaklanan pik 419 nm de gözlemlendi. Bileşiğin 487 nm ve 560 nm de omuz şeklindeki hidrazon tautomerlerinden kaynaklanan pikleri görülmektedir. Ardından da pikin bir eğri şeklinde azalmaya devam ederek, 810 nm de küçük bir omuz şeklinde soğurma yaptığı **Şekil 4.30**'da görülmektedir.

IX numaralı bisazo bileşiğinin DMF içerisinde çekilen UV-VIS spektrumu incelendiğinde azo tautomer yapısından kaynaklanan pik 436 nm bölgesinde gözlemlendi. Bileşiğin 502 nm ve 545 nm de kısmen çakışmış ve 762 nm de omuz şeklindeki hidrazon tautomerlerinden kaynaklanan pikleri görülmektedir. Bileşiğinin 1:2 metal kompleksi olan **XVI** numaralı bileşikte ise azo tautomer yapısından kaynaklanan pik 415 nm'de gözlenirken, hidrazon tautomerlerinden kaynaklanan pikler ise 586 nm ve 687 nm de gözlemlendi.

Bisazo boyarmaddelerinin 1:2 demir komplekslerinin DMF içerisinde çekilen UV-VIS spektrumları incelendiğinde azo tautomer yapısından kaynaklanan pikler 415-462 nm arasındaki bölgede gözlenirken, hidrazon yapısından kaynaklanan pikler 473-687 nm arasındaki bölgede gözlemlendi, ardından da piklerin azalan bir eğri şeklinde devam ettiği ve 800 nm civarında küçük bir omuz şeklinde soğurma yaptığı görülmektedir.

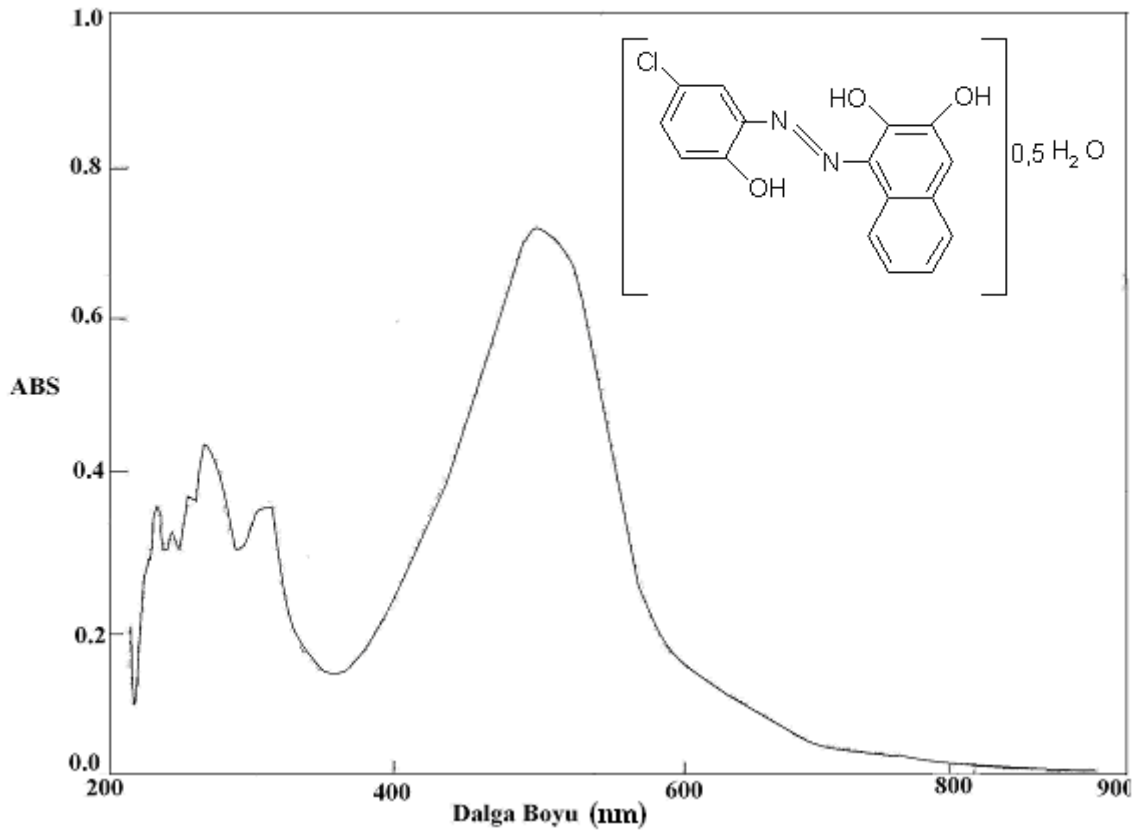
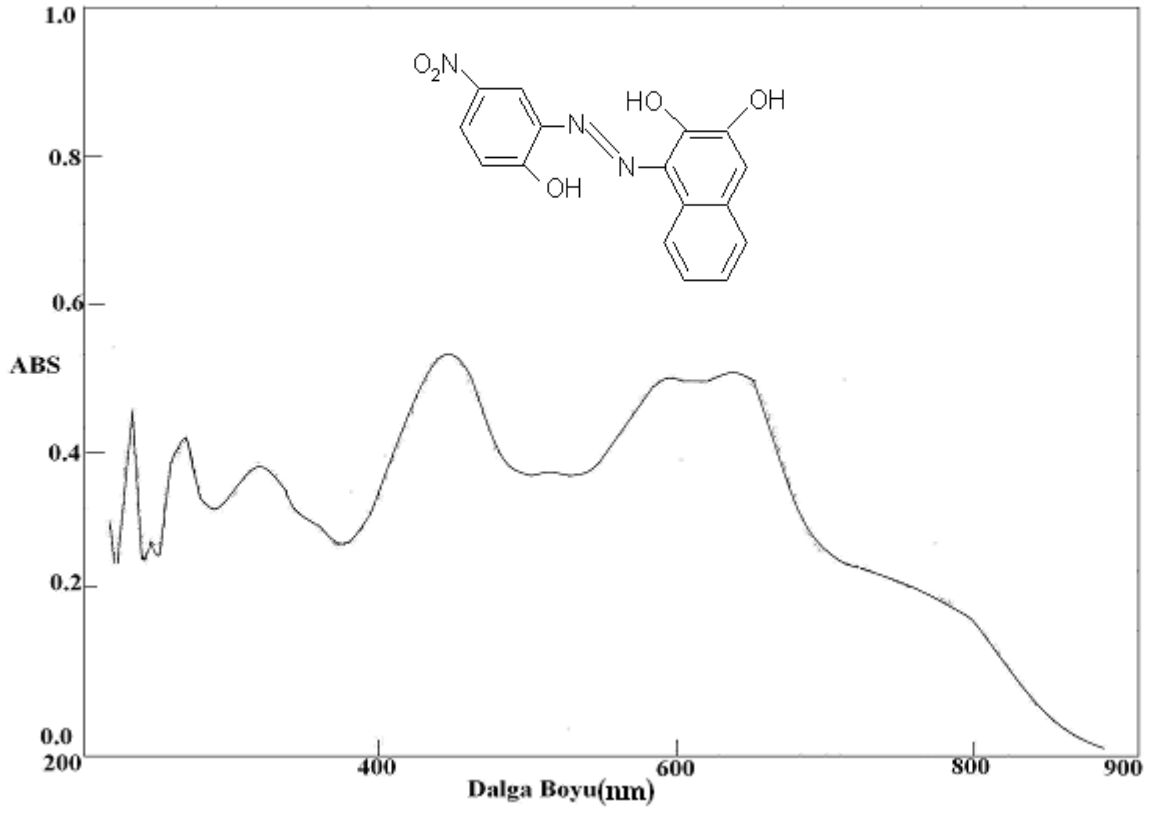
Boyarmaddelere ait UV-VIS spektrumları **Şekil 4.19- Şekil 4.32**'de verilmiştir.

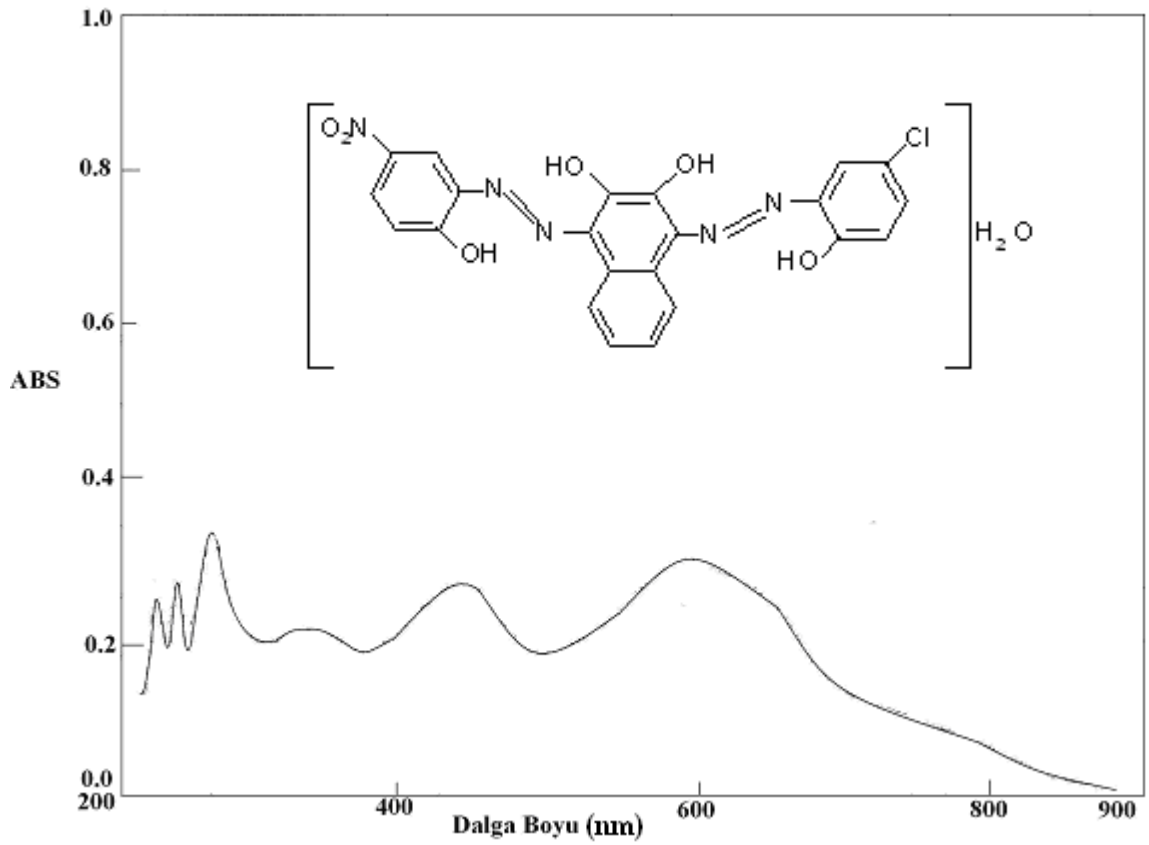
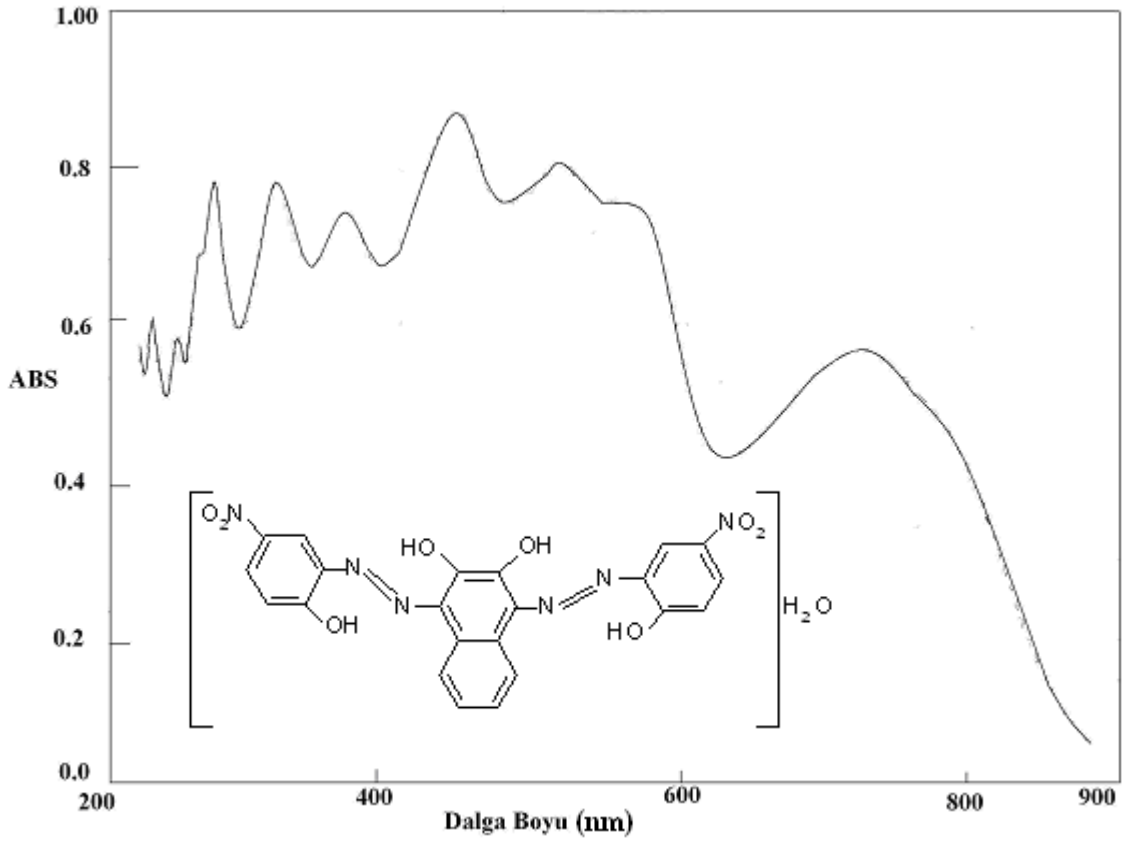
Çizelge 4.3 IV-XXII Bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarına ait λ_{\max} ve $\log \varepsilon$ değerleri

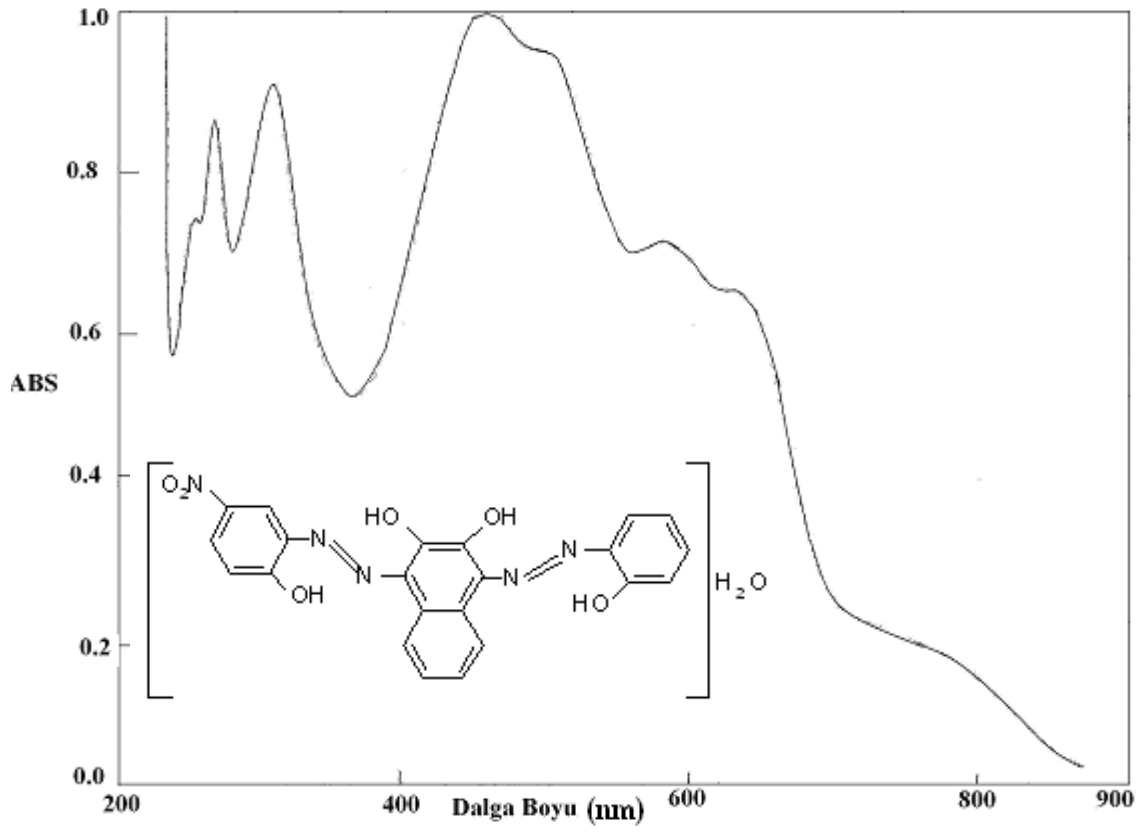
Bileşikler	Dalga Boyu (DMF)	$\log \varepsilon$ (l / molcm)
IV	441	4,7339
	592	4,7084
	634	4,7151
	768°	4,3010
V	495	4,8567
VI	437	4,9415
	509	4,9068
	570	4,8808
	719	4,7558
VII	436	4,4216
	594	4,4742
	650°	4,3802
	790	3,8920
VIII	457	5,0030
	518	4,9822
	579	4,8500
	645°	4,8061
	775	4,2966
IX	436	4,6937
	502	4,6095
	545	4,5899
	762°	4,2878
X	434	4,7853
	505	4,8075
	541	4,8007
XI	425	4,8573
	473	4,7993
	785°	4,2966
XII	486	4,7075
	810°	4,2966
XIII	427	4,7379
	555	4,7520
	801°	4,3909
XIV	420	4,6989
	488	4,6839
	800°	4,2552
XV	419	4,8943
	487	4,9294
	560°	4,7634
	810°	4,2833
XVI	415	4,7604
	586	4,6848
	687°	4,5751

Çizelge 4.3 Devamı IV-XXII Bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarına ait λ_{\max} ve $\log \epsilon$ değerleri

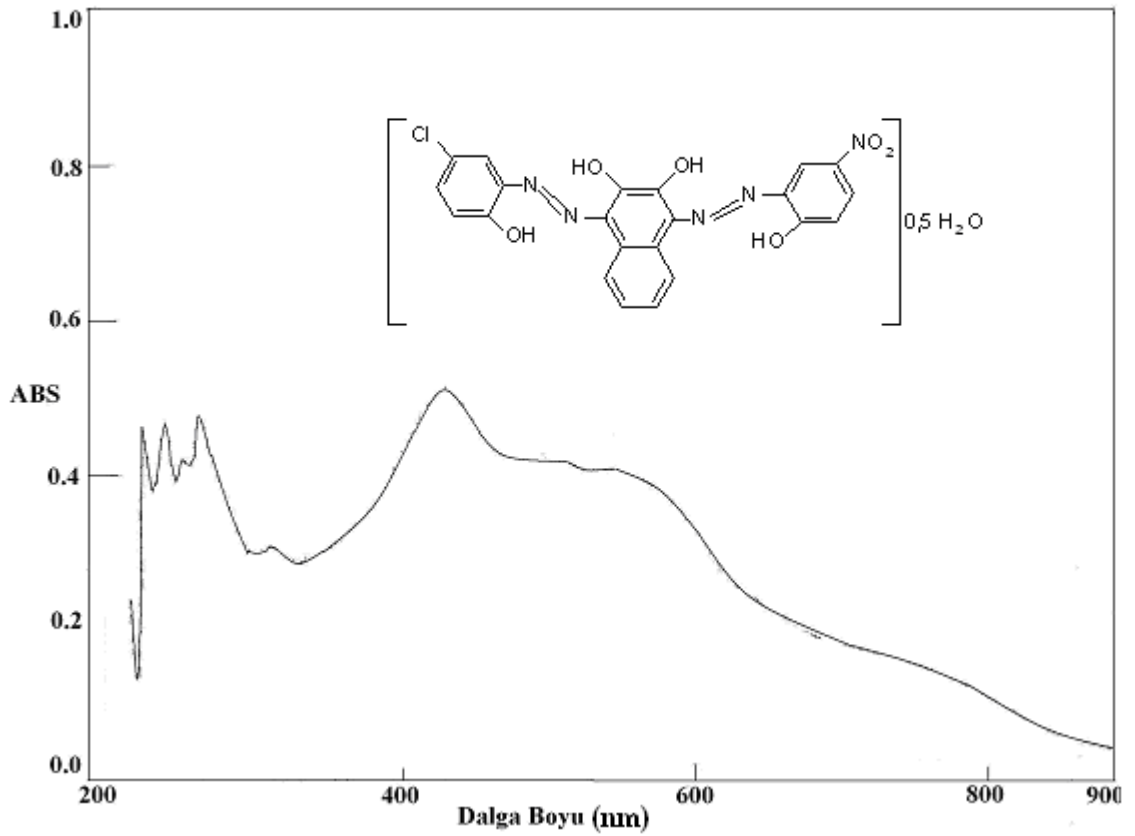
Bileşikler	Dalga Boyu (DMF)	$\log \epsilon$ (1 / molcm)
XVII	462	4,6776
	577	4,6839
	745	4,5514
	807	4,4149



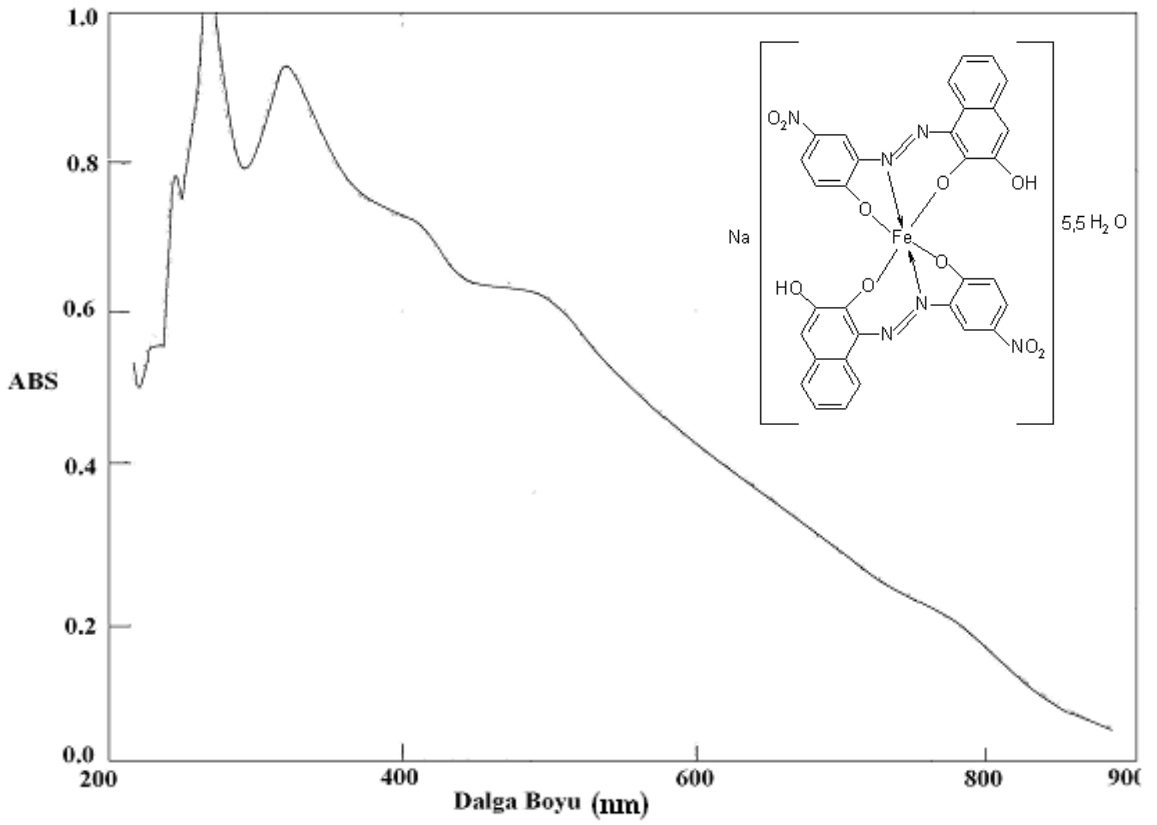
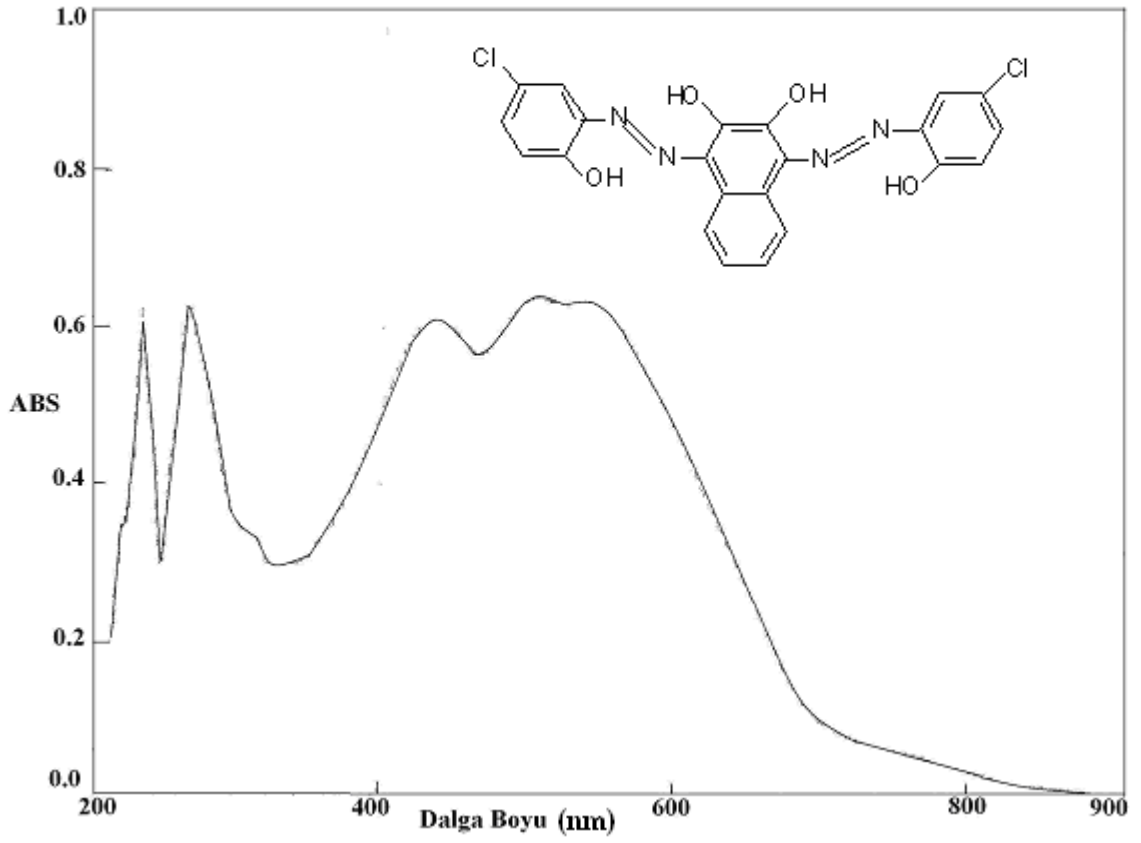


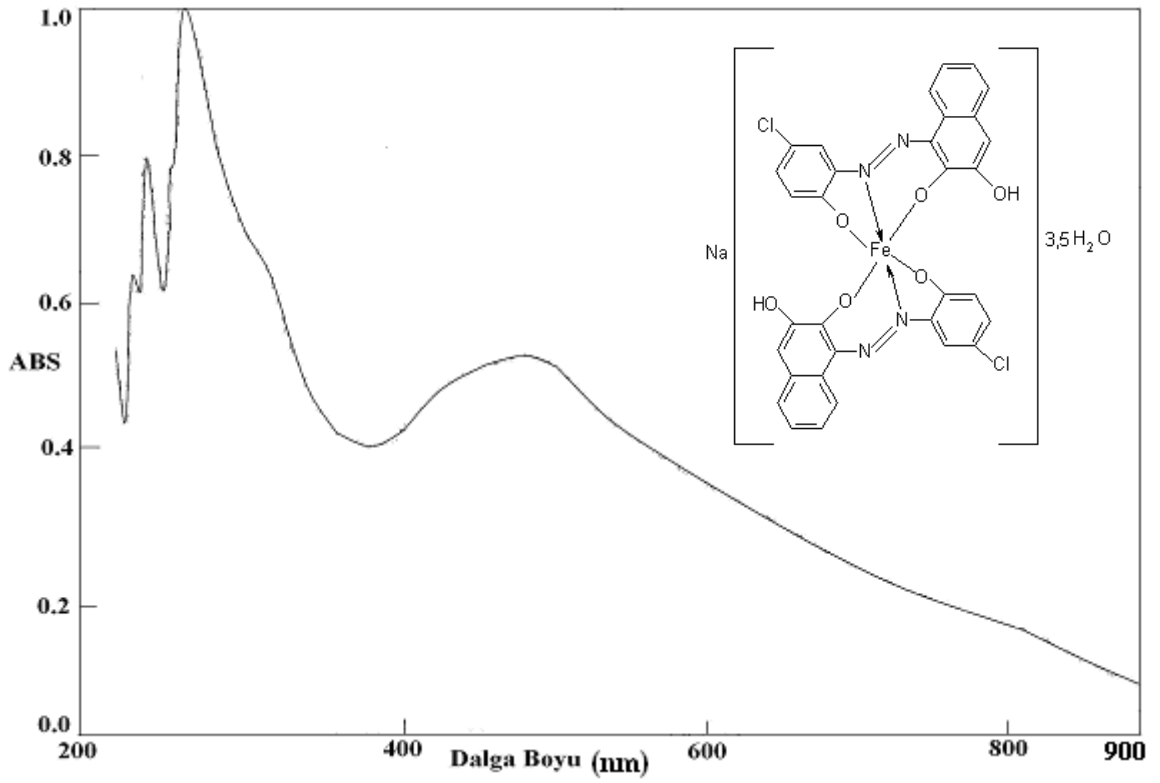


Şekil 4.23 VIII Numaralı bileşiğin UV spektrumu

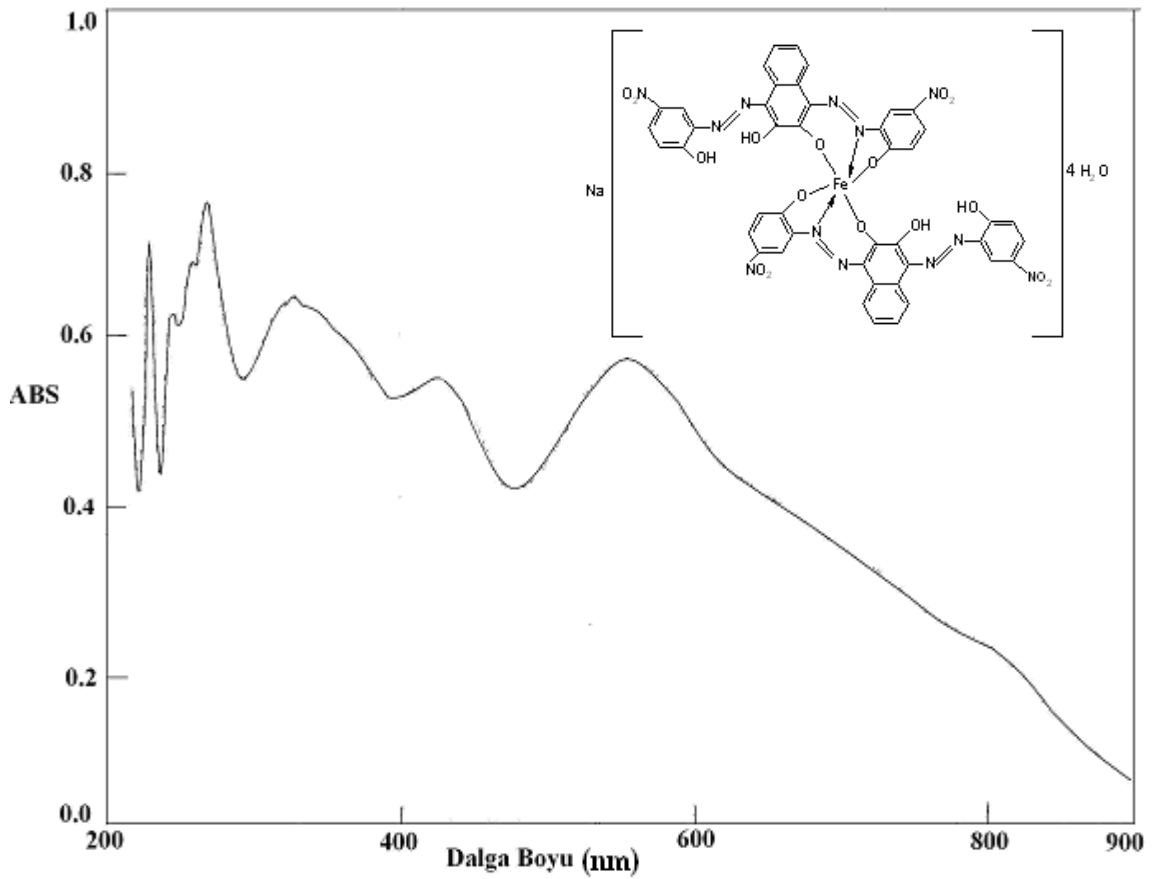


Şekil 4.24 IX Numaralı bileşiğin UV spektrumu

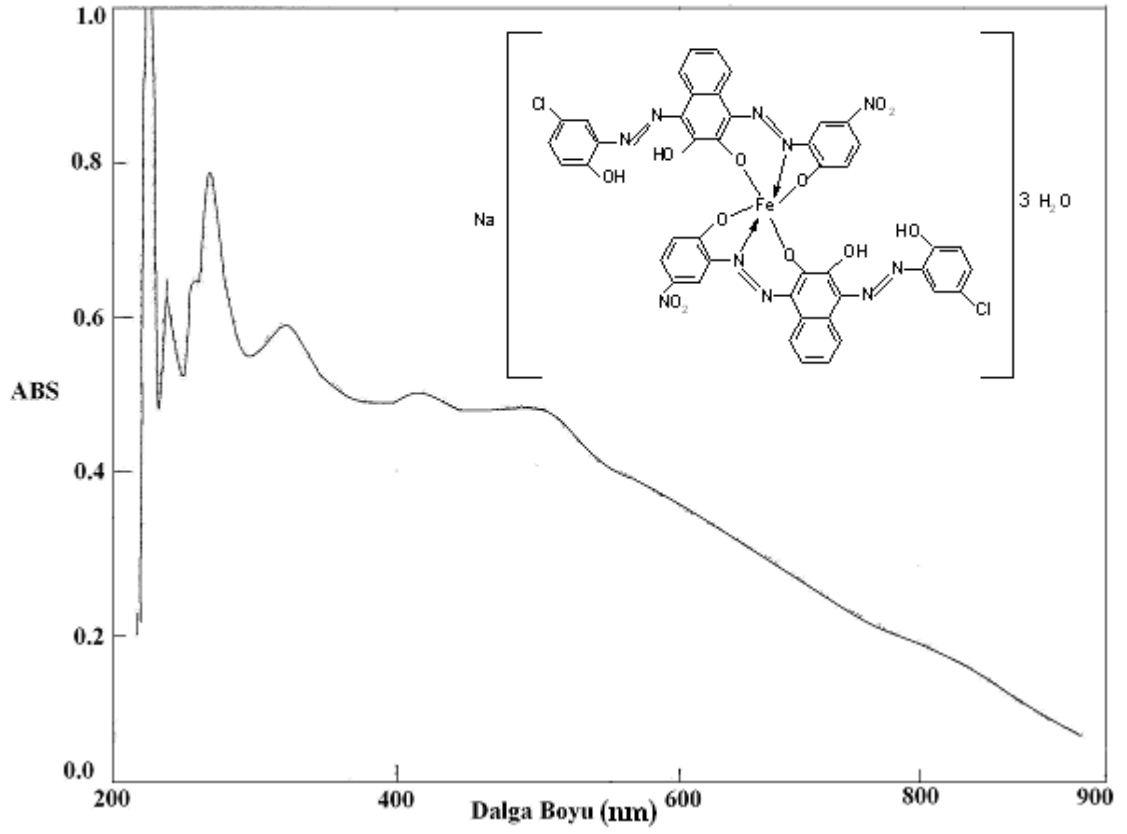




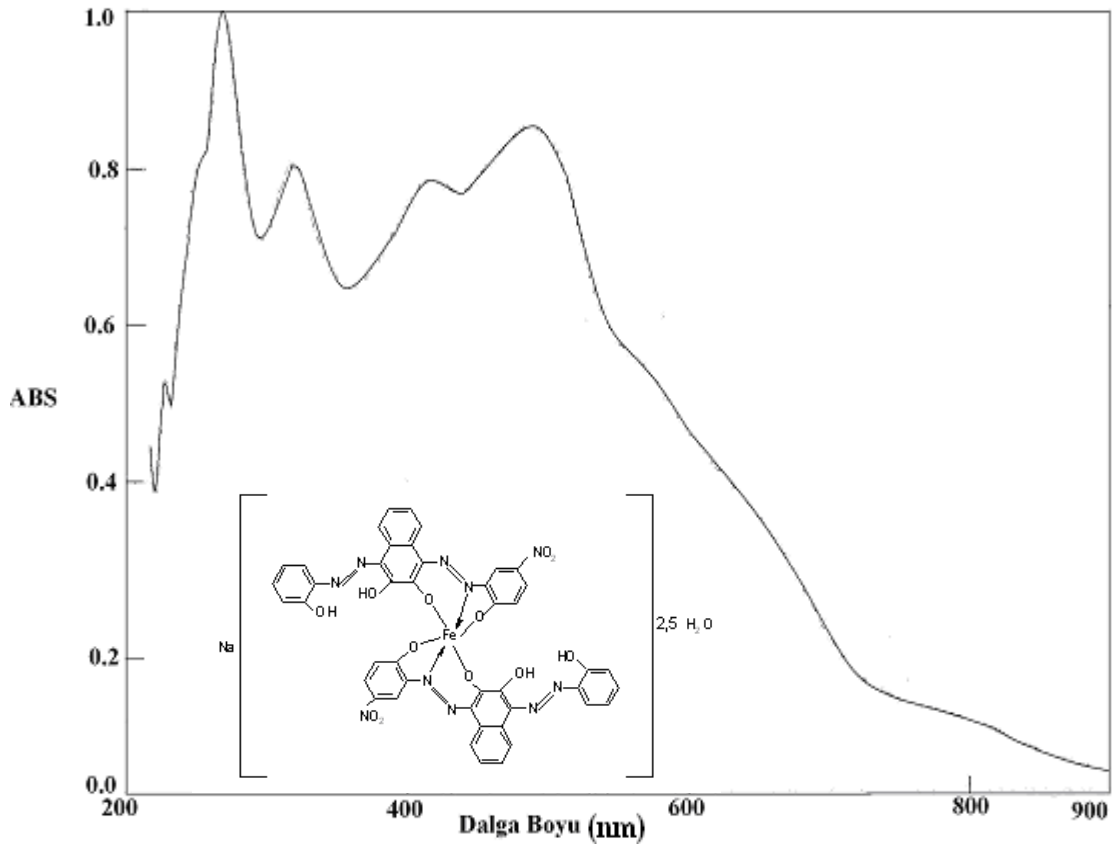
Şekil 4.27 XII Numaralı bileşiğin UV spektrumu



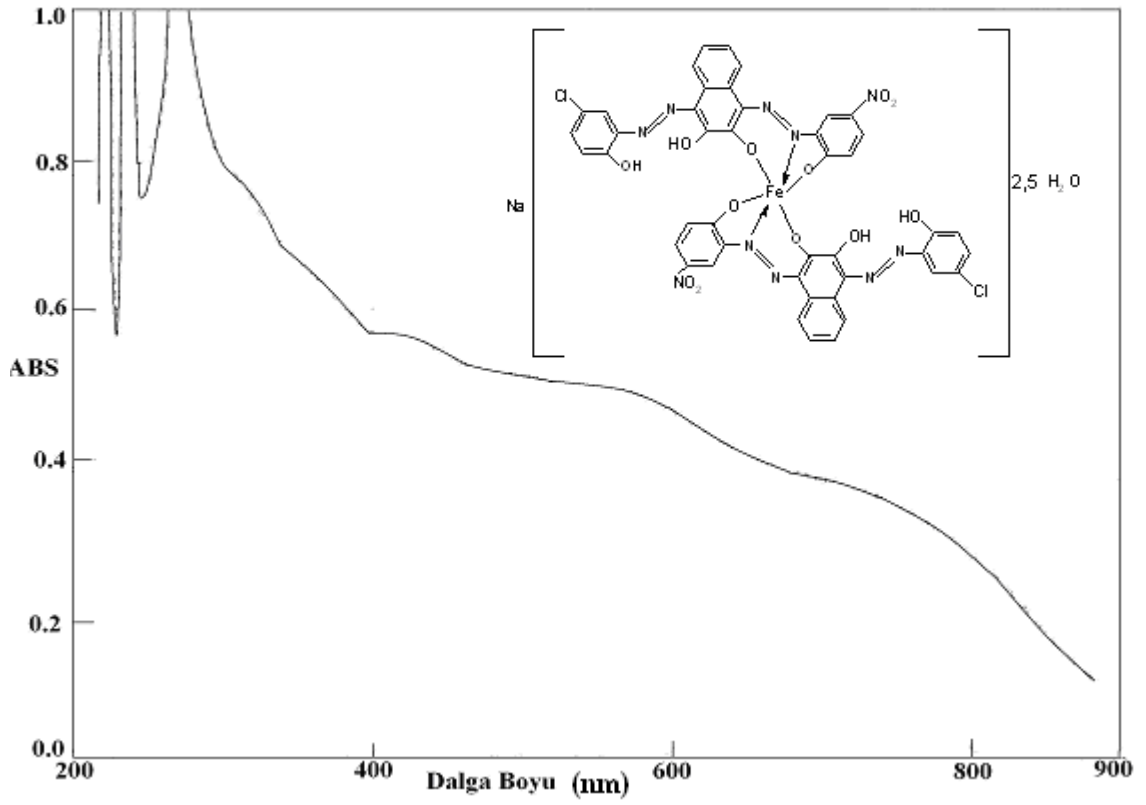
Şekil 4.28 XIII Numaralı bileşiğin UV spektrumu



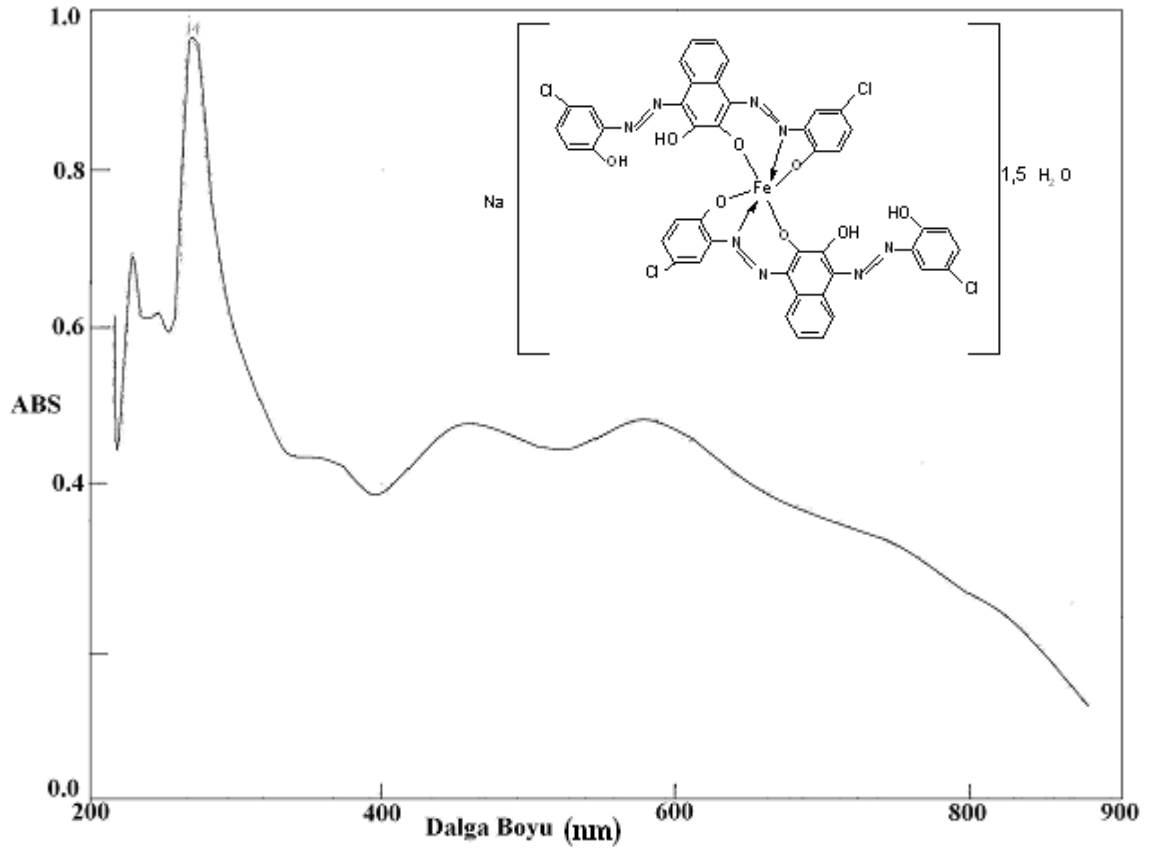
Şekil 4.29 XIV Numaralı bileşiğin UV spektrumu



Şekil 4.30 XV Numaralı bileşiğin UV spektrumu



Şekil 4.31 XVI Numaralı bileşiğin UV spektrumu

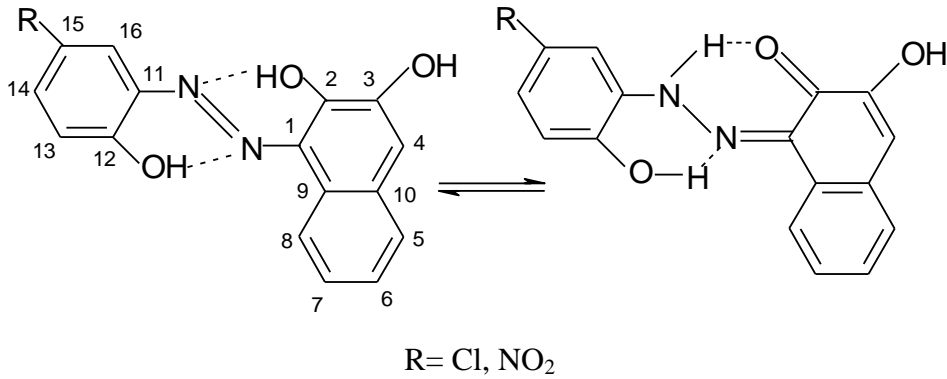


Şekil 4.32 XVII Numaralı bileşiğin UV spektrumu

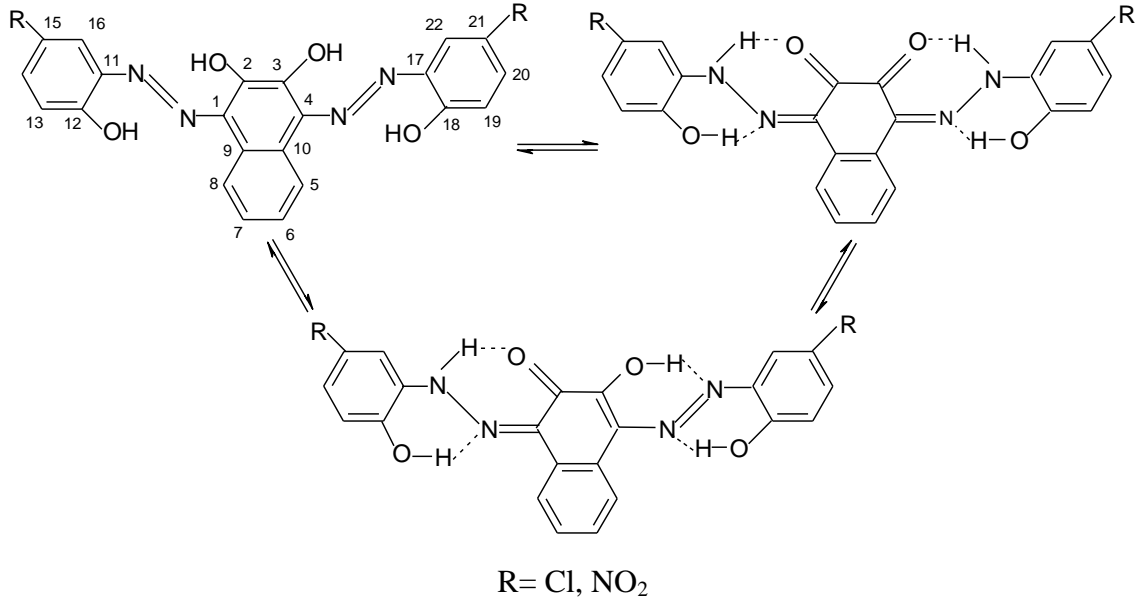
4.4. Çekirdek Manyetik Rezonans (NMR) Çalışmaları

4.4.1. ¹H-NMR Çalışmaları

Elde edilen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde tetrametilsilan (TMS) ile birlikte çekilerek; boyarmaddelere ait kimyasal kayma değerleri, farklı kimyasal çevreye sahip protonların türleri, birbirleri ile olan etkileşimleri ve azo-hidrazon tautomer yapılarının değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Çözücü olarak kullanılan DMSO-d₆ ya ait metil pikleri 2,49 ppm ve çözücünde bulunan su pikleri ise yaklaşık olarak 3,3 ppm değerinde gözlenmiştir. (Özkınalı, 2002). Boyarmaddelerin yapısında yer alan hidroksil grupları ise D₂O ile yapılan yer değiştirme çalışmaları ile belirlenmiştir. Elde edilen demir komplekslerinin paramanyetik olması sebebi ile, ¹H-NMR spektrumları manyetik alandan etkilendiği için çekilememiştir. Monoazo boyarmaddeleri **Şekil 4.33**'de görüldüğü gibi azo hidrazon tautomerleri halinde bulunmakta olup, hidrazon yapılarının daha baskın olduğu UV-VIS spektrumları ile desteklenmiştir. Bisazo boyarmaddeleri muhtemelen **Şekil 4.34**'deki gibi azo hidrazon tautomerleri halinde bulunmakta olup, hidrazon tautomerlerinin daha baskın olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.33 Monoazo boyarmaddesinin azo-hidrazon taotomer yapısı



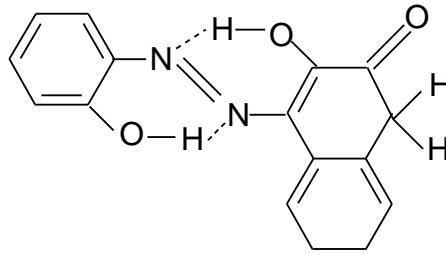
Şekil 4.34 Bisazo boyarmaddesinin muhtemel azo-hidrazon tautomer yapıları

Elde edilen monoazo boyarmaddelerinin ¹H-NMR spektrumlarında aromatik =C-H piklerine karşılık gelen kimyasal kayma değerleri 6,93-8,05 ppm aralığında belirlenirken, bisazo boyarmaddelerinin aromatik =C-H piklerine karşılık gelen kimyasal kayma değerleri ise 6,68-8,16 ppm aralığında belirlendi. Çıkış maddelerinden olan 2,3-dihidroksinaftalinin aromatik =C-H piklerine karşılık gelen kimyasal kayma değerleri 7,03-7,53 ppm aralığında gözlenirken, 2 ve 3 numaralı karbon atomuna bağlı hidroksil grupları ise 8,60 ppm'de (**Çizelge 2.3**) gözlenmiştir (Saad, Hamed ve El-Faham, 1996). Boyarmaddelerin ¹H-NMR spektrumlarında 10-16 ppm bölgesinde 2 adet temel pik gözlenmektedir. Özellikle 15-16 ppm civarındaki pikler hidrazon yapısından kaynaklanmaktadır. Hidrazon yapısından kaynaklanan –OH/-NH piki; derişime, birbirleri ile ve çözücü ile olan etkileşimlerine göre yayvan bir pik olarak görülebilir yada görülmeyebilir (Hsieh ve Desilets, 1990; Kocaokutgen, 1995; Lycka ve ark, 1998). 9-16 ppm bölgesindeki 2 adet temel pik birbirleri ile denge halinde bulunan; hidrazon -NH/-OH piki (**Şekil 4.33**), molekül içi hidrojen bağı yapan aril –OH'ı ve moleküllerin birbirleri ile etkileşimlerinden kaynaklanan piklerdir (Dakiky ve Nemcova, 1999). Bisazo boyarmaddelerin de **Şekil 4.34**'deki gibi dihidrazon yapısında olabileceği düşünülmektedir.

Klor atomu bağı olan **IX** ve **X** numaralı bisazo boyarmaddelerinin DMSO-d₆ daki çözeltilerine birkaç damla D₂O katılıp ¹H-NMR spektrumu çekildiğinde, azo-hidrazon tautomerizminin –NH/-OH piki, molekül içi hidrojen bağlarından ve birbirleri

ile etkileşimlerinden kaynaklanan 10-16 ppm bölgesindeki piklerin ortadan kalktığı görüldü. Bu durum azo-hidrazon tautomerizmi yapan ve gevşek bağlı protonlar için kaynaklara uygundur (Özkınalı, 2002).

Elde edilen boyarmaddelerde 2,40 ve 2,85 ppm’de pikler gözlenmektedir. Bu piklerin, boyarmadelerde azo-hidrazon tautomer yapılarına ilave olarak **Şekil 4.35**’teki yapı gibi 3-hidroksi grubunda olabilecek bir kinon yapısından kaynaklandığı sanılmaktadır (Özkınalı, 2002).



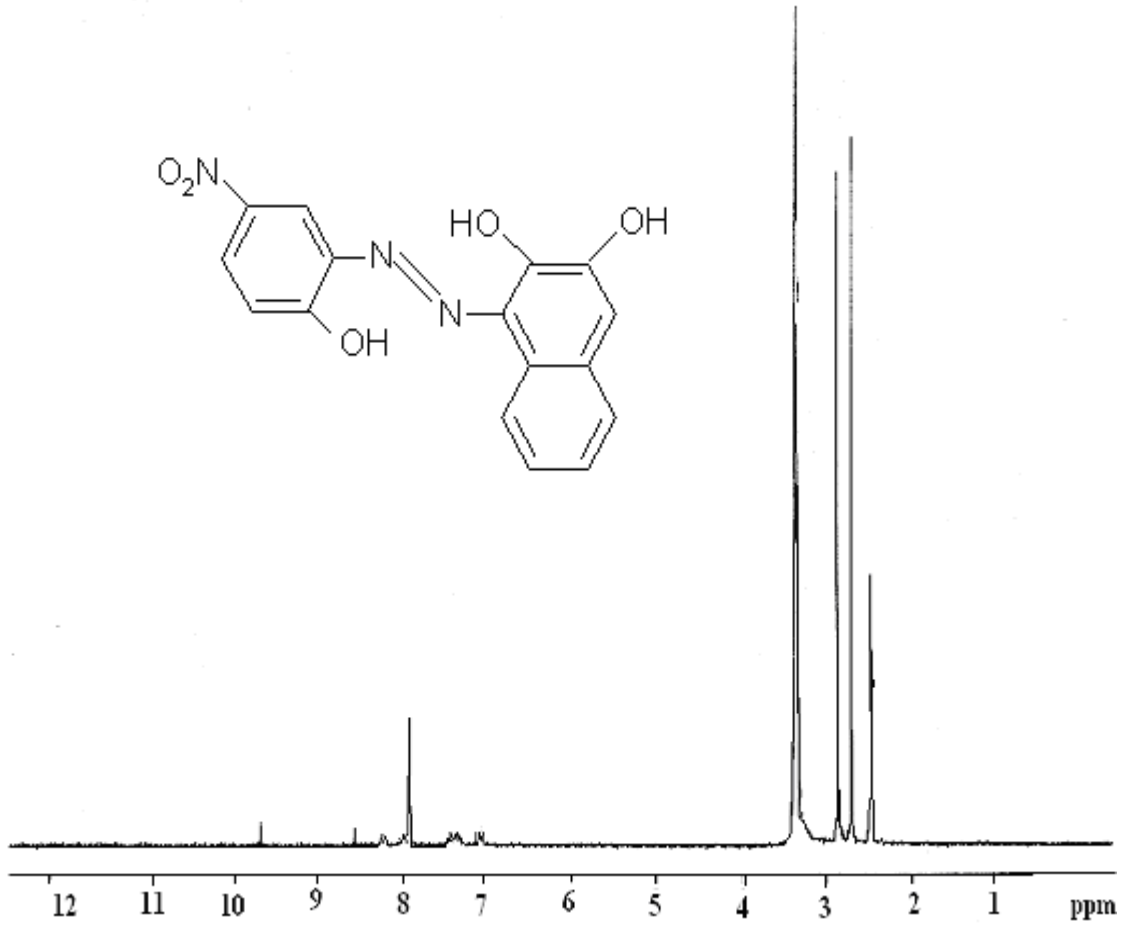
Şekil 4.35 1-Fenilazo-2,3-dihidroksinaftalinin kinon yapısı

Çizelge 4.4 Boyarmaddelerin $^1\text{H-NMR}$ değerleri

Bileşik	Aromatik	OH(2,12,3,18)	OH/NH	CH ₂
IV	7,06-8,57	9,69 ; 8,59	a	2,47 ; 2,85
V	6,93-8,27	10,99; 9,59	16,11	2,46 ; 2,85
VI	7,87-8,07	9,00	a	2,43 ; 2,81
VII	6,68-8,45	9,55	a	2,40 ; 2,78
VIII	7,05-8,55	9,67	a	2,48 ; 2,85
IX	6,97-8,25	10,98	15,16	2,46 ; 2,85
X	6,78-8,25	11,00 ; 9,60	15,20	2,45 ; 2,83

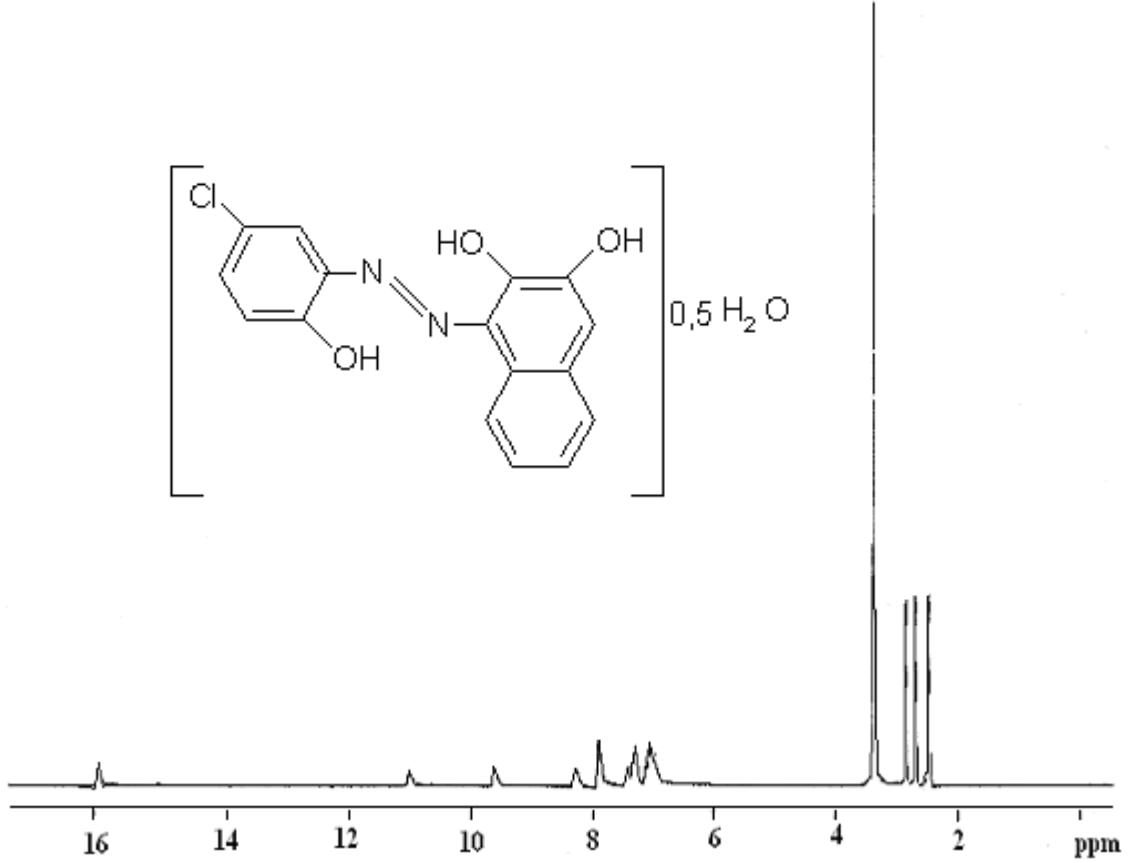
a: gözlenemedi.

IV numaralı bileşiğin **Şekil 4.36**'daki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 7,06-8,57 ppm aralığında aromatik halkaya ait pikler gözlenirken, **Şekil 4.33**'deki hidrazon –NH/-OH piki, 16 ppm civarında gözlenmedi. 9,69 ; 8,59 ppm'deki singletlerin ise **Şekil 4.33**'de yer alan molekül içi hidrojen bağlarından ve birbirleri ile olan etkileşimlerinden kaynaklandığı sanılmaktadır.



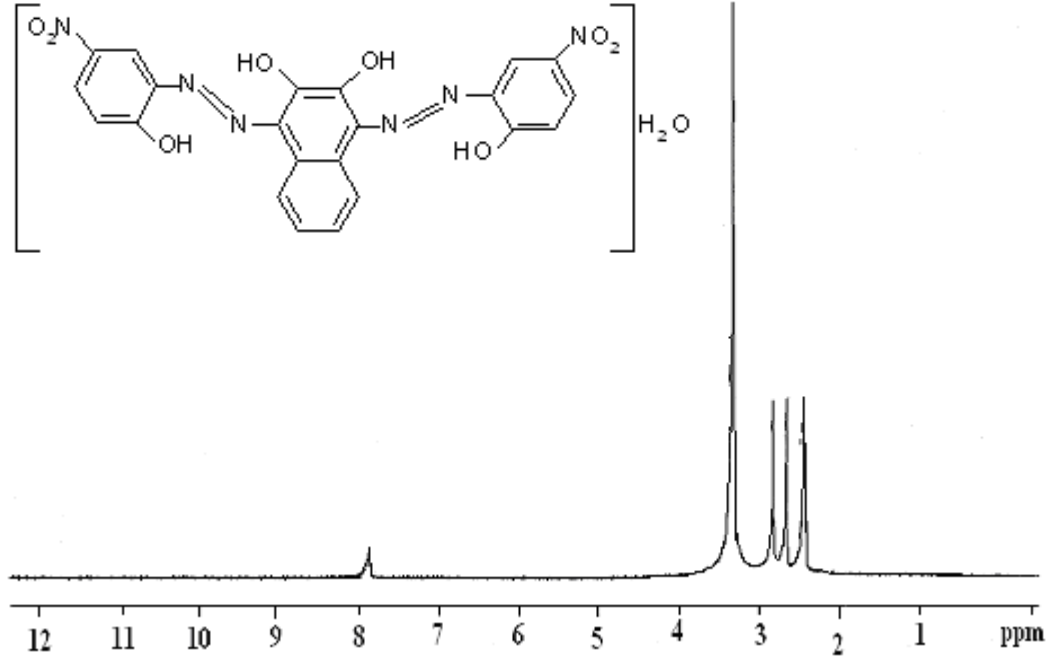
Şekil 4.36 IV Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

V numaralı bileşğin Şekil 4.37'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 6,93-8,27 ppm'de aromatik halkaya ait pikler gözlenirken Şekil 4.33'deki hidrazon yapısından kaynaklanan $-\text{NH}/-\text{OH}$ piki, 16,11 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. 10,99 ve 9,59 ppm'deki singletler ise Şekil 4.33'de yer alan molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır.



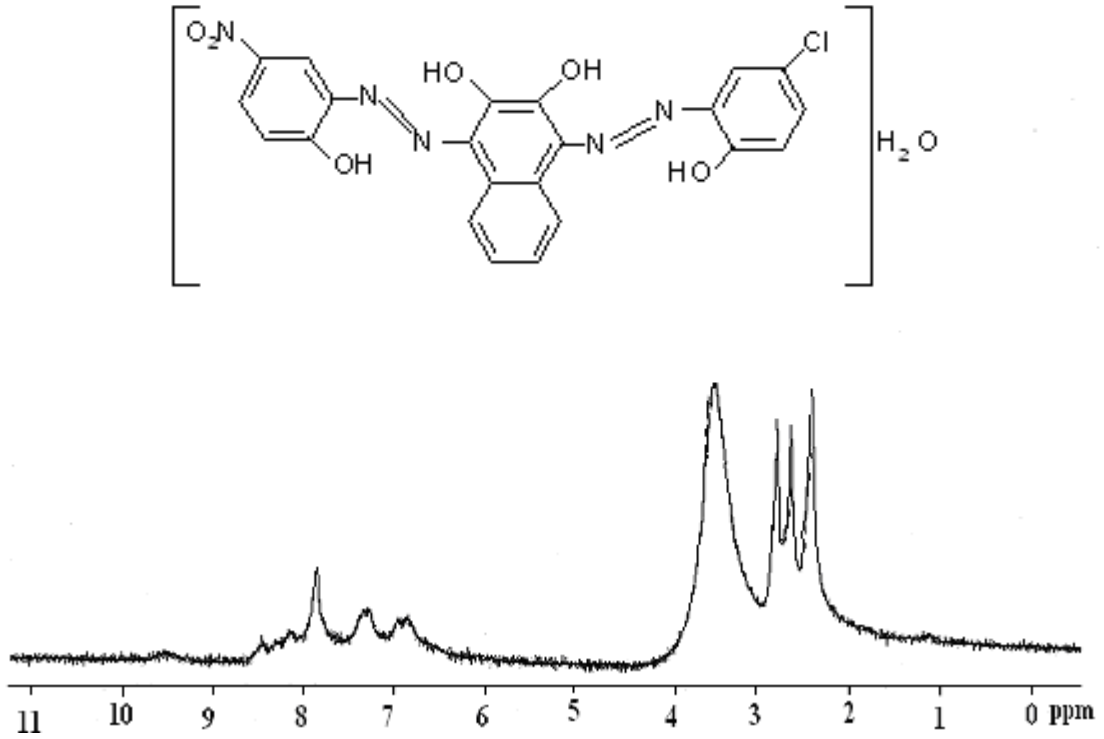
Şekil 4.37 V Numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

VI numaralı bileşimin **Şekil 4.38**'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 7,87-8,07 ppm'de aromatik halkaya ait pikler gözlenirken, **Şekil 4.34**'deki hidrazon yapısından kaynaklanan, molekül içi hidrojen bağları ve birbirleri ile olan etkileşimleri sonucu gözlenmesi gereken $-\text{NH}/-\text{OH}$ piki gözlenmedi.



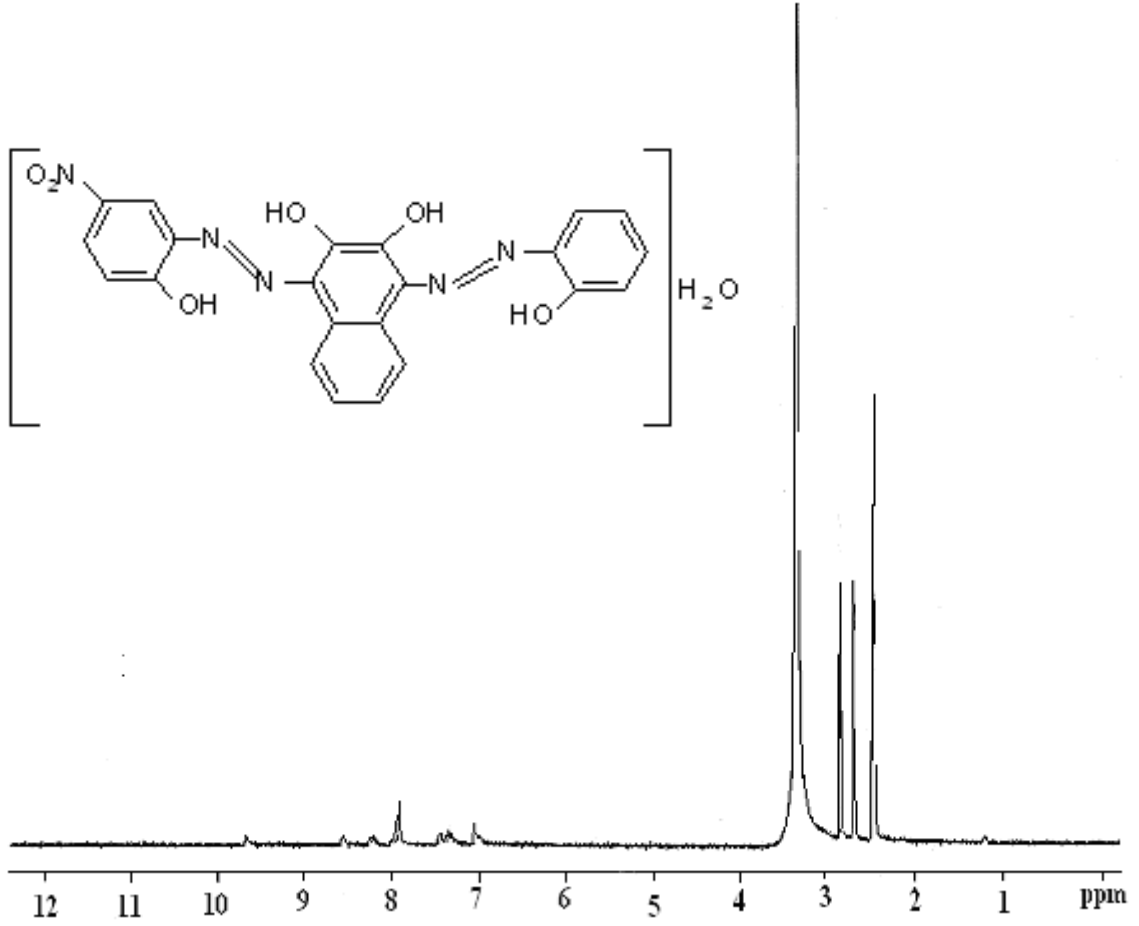
Şekil 4.38 VI Numaralı bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

VII numaralı bileşiğin Şekil 4.39'daki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 6,68-8,45 ppm'de aromatik halkaya ait pikler gözlenirken, Şekil 4.34'deki hidrazon yapısından kaynaklanan $-\text{NH}/-\text{OH}$ piki gözlenmedi. 9,55 ppm'deki geniş pikin ise, molekül içi hidrojen bağlarından ve birbirleri ile olan etkileşimlerinden kaynaklandığı sanılmaktadır.



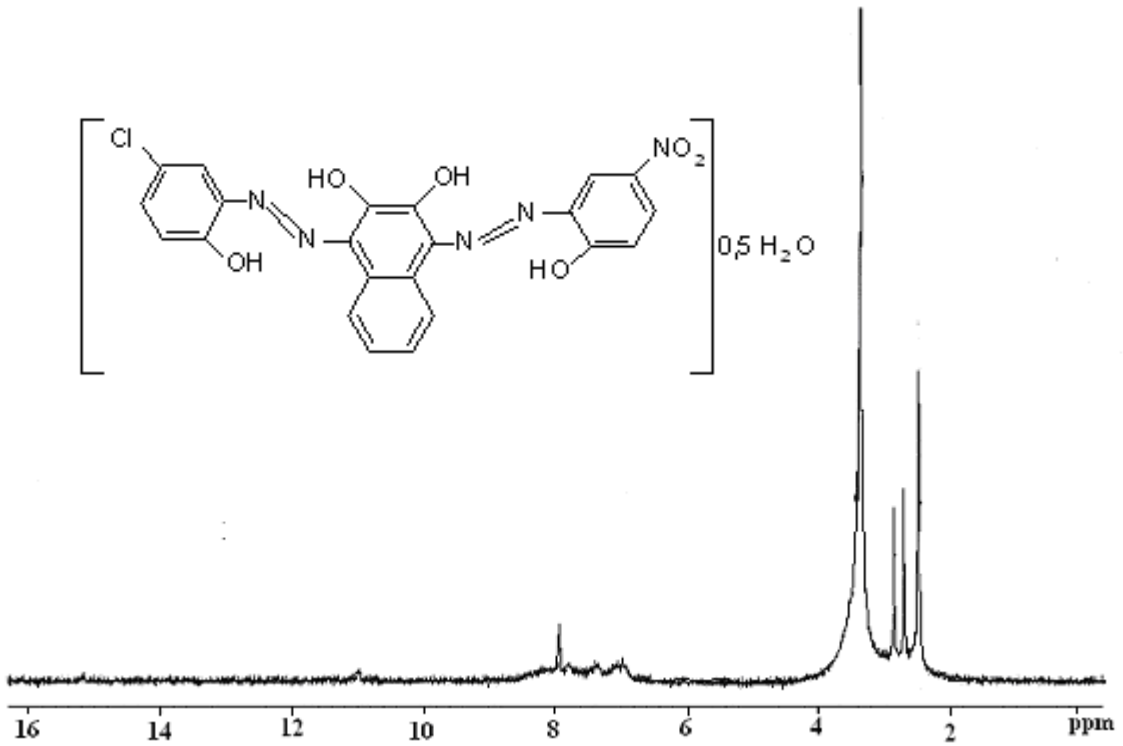
Şekil 4.39 VII Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

VIII numaralı bileşiğin **Şekil 4.40**'daki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 7,05-8,55 ppm'de aromatik halkaya ait pikler gözlenirken, **Şekil 4.34**'deki hidrazon yapısından kaynaklanan $-\text{NH}/-\text{OH}$ piki gözlenmedi. 9,67 ppm'deki singletin molekül içi hidrojen bağlarından ve birbirleri ile olan etkileşimlerinden kaynaklandığı sanılmaktadır.

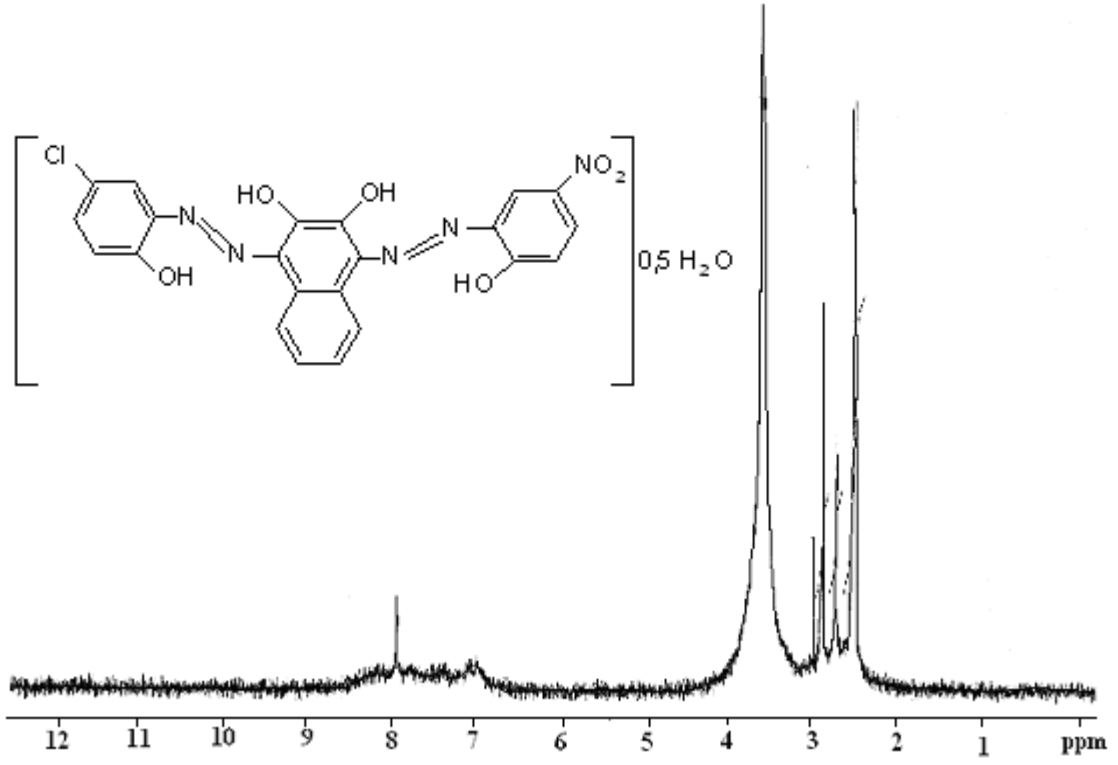


Şekil 4.40 VIII Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

IX numaralı bileşimin **Şekil 4.41**'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 6,97-8,25 ppm'de aromatik halkaya ait pikler gözlenirken, **Şekil 4.34**'deki hidrazon yapısından kaynaklanan $-\text{NH}/-\text{OH}$ piki 15,16 ppm'de gözlemlendi. **Şekil 4.42**'de **IX** numaralı boyarmaddenin DMSO-d_6 'ki çözeltisine birkaç damla D_2O ilave edildikten sonra çekilen spektrumunda 15,16 ppm ve 10,98 ppm'de gözlenen singlet piklerin kaybolması, bu yapıda azo-hidrazon tautomer yapısından kaynaklanan $-\text{NH}/\text{OH}$, molekül içi hidrojen bağları ve birbirleri ile olan etkileşimlerinden kaynaklanan piklerin varlığını göstermektedir.

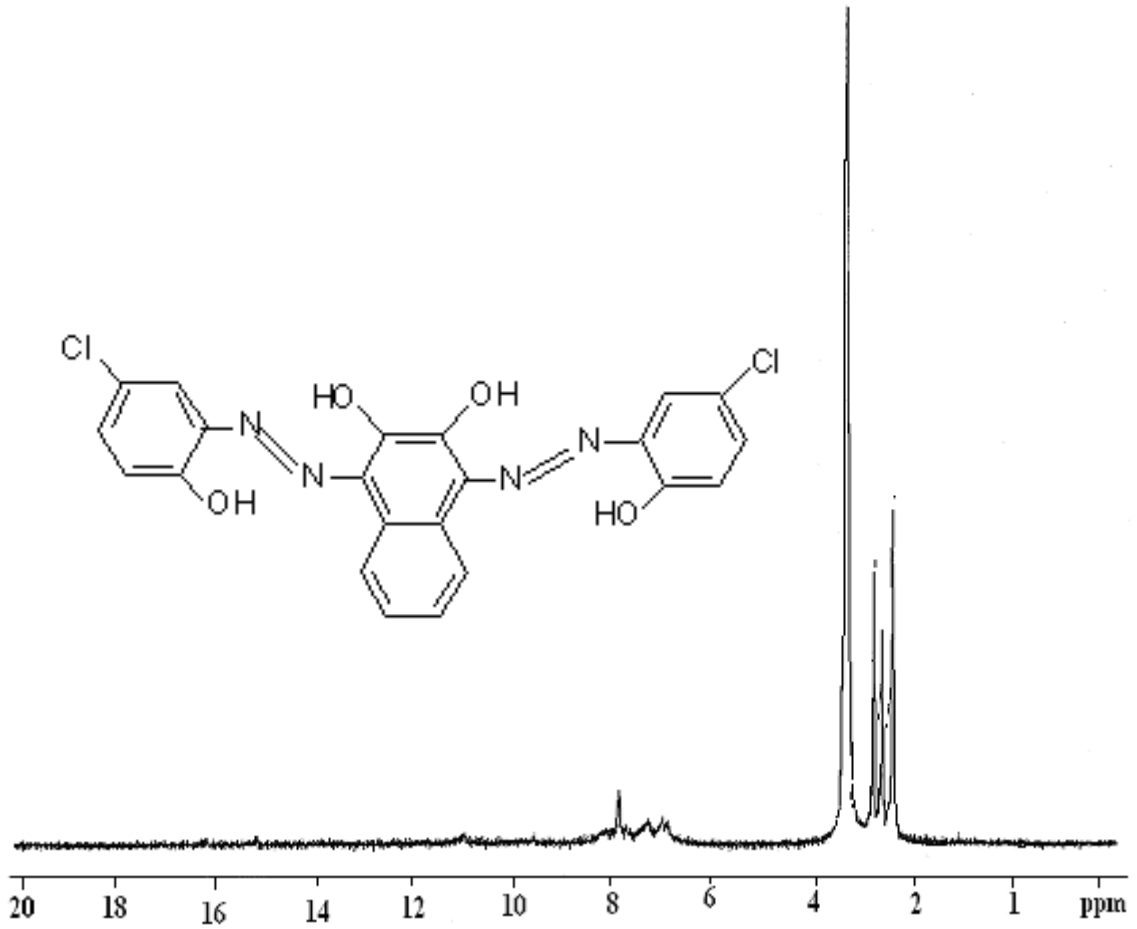


Şekil 4.41 **IX** Numaralı bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

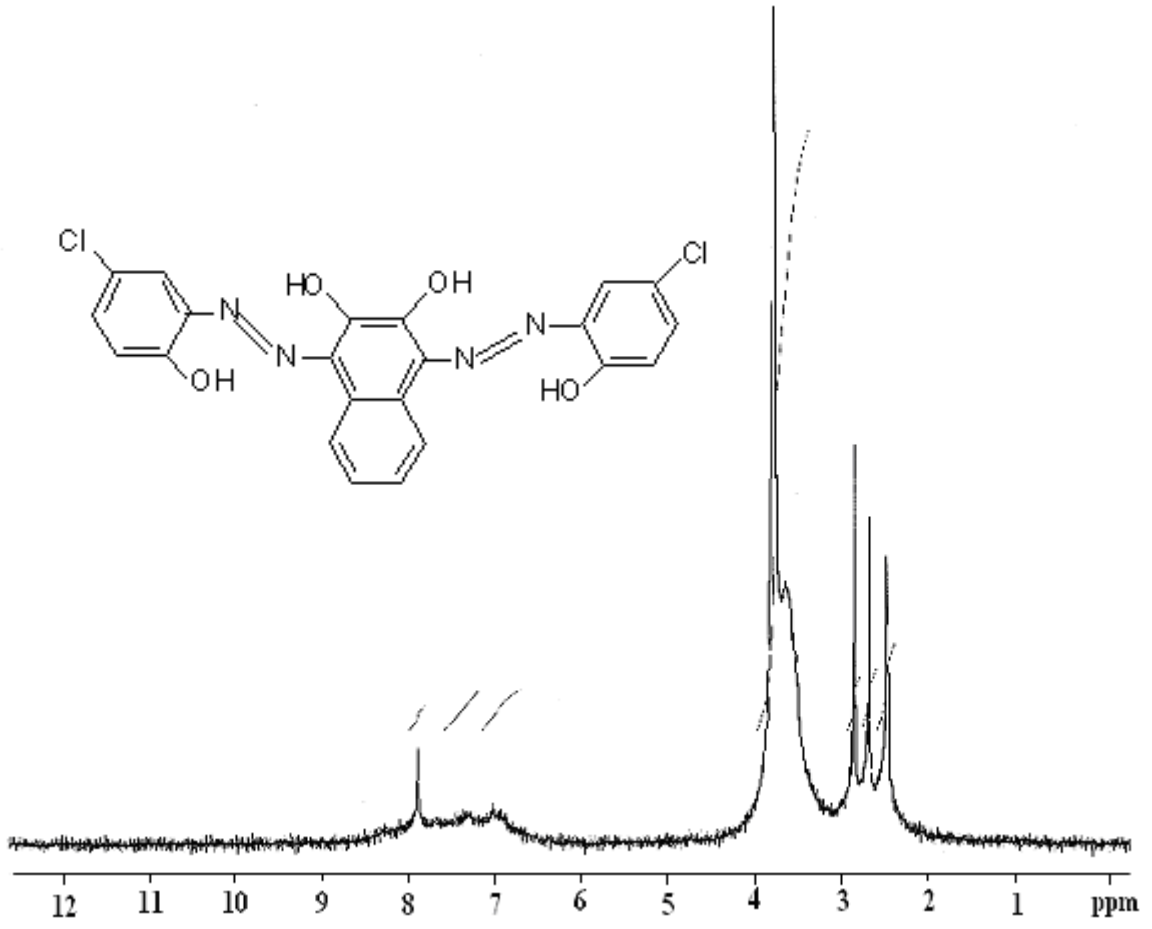


Şekil 4.42 IX Numaralı bileşiğin D₂O ile etkileştirilmiş numunesinin ¹H-NMR spektrumu

X numaralı bileşimin **Şekil 4.43**'teki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 6,78-8,25 ppm'de aromatik halkaya ait pikler gözlenirken, **Şekil 4.34**'teki hidrazon yapısından kaynaklanan $-\text{NH}/-\text{OH}$ piki 15,20 ppm'de gözlemlendi. **Şekil 4.44**'de **X** numaralı boyarmaddenin DMSO-d_6 'ki çözeltisine birkaç damla D_2O ilave edildikten sonra çekilen spektrumunda 15,20 ppm, 11,00 ppm ve 9,60 ppm'deki singlet piklerin kaybolması, bu yapıda azo-hidrazon tautomer yapısından kaynaklanan $-\text{NH}/\text{OH}$, molekül içi hidrojen bağları ve birbirleri ile olan etkileşimlerinden kaynaklanan piklerin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.43 X Numaralı bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



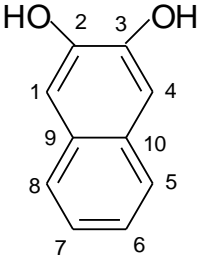
Şekil 4.44 X Numaralı bileşiğin D₂O ile etkileştirilmiş numunesinin ¹H-NMR spektrumu

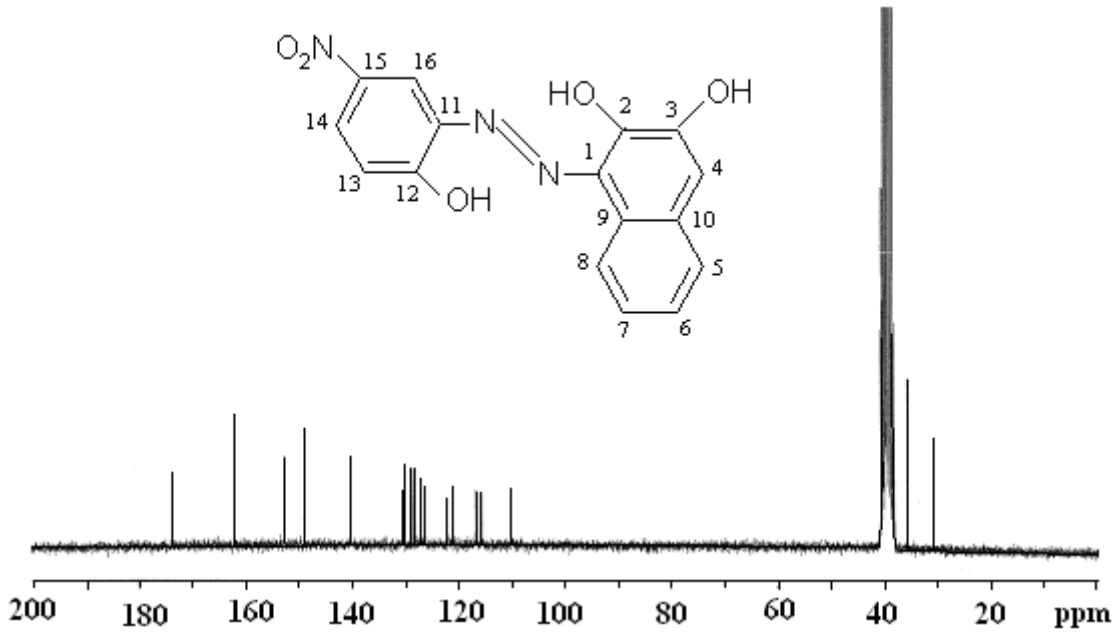
4.4.2. ^{13}C -NMR Çalışmaları

Elde edilen boyarmaddelerin ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d_6 kullanılarak çekildi. Boyarmaddelerde bulunan farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomlarının türleri, kimyasal kayma değerleri ve azo-hidrazon tautomer yapıları ile ilgili değerler belirlendi. Çözücü olarak kullanılan DMSO- d_6 karbon atomlarının yeri kaynaklara uygun olarak 40 ppm'de gözlemlendi. (Erdik, 1993; Silverstein, 1996; Balcı, 2000). Boyarmaddelerin demir komplekslerinin paramanyetik olması sebebi ile, ^{13}C -NMR spektrumları manyetik alandan etkilendiği için çekilemedi.

Başlangıç maddesi olan 2,3-dihidroksinaftalinin DMSO- d_6 içinde çekilen ^{13}C -NMR verileri **Çizelge 4.5**'de görülmektedir (Saad, Hamed ve El-Faham, 1996).

Çizelge 4.5 2,3-Dihidroksinaftalinin ^{13}C -NMR verileri

Bileşik	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	110,0	144,0	144,0	110,2	126,2	124,2	124,2	126,2	129,5	129,5



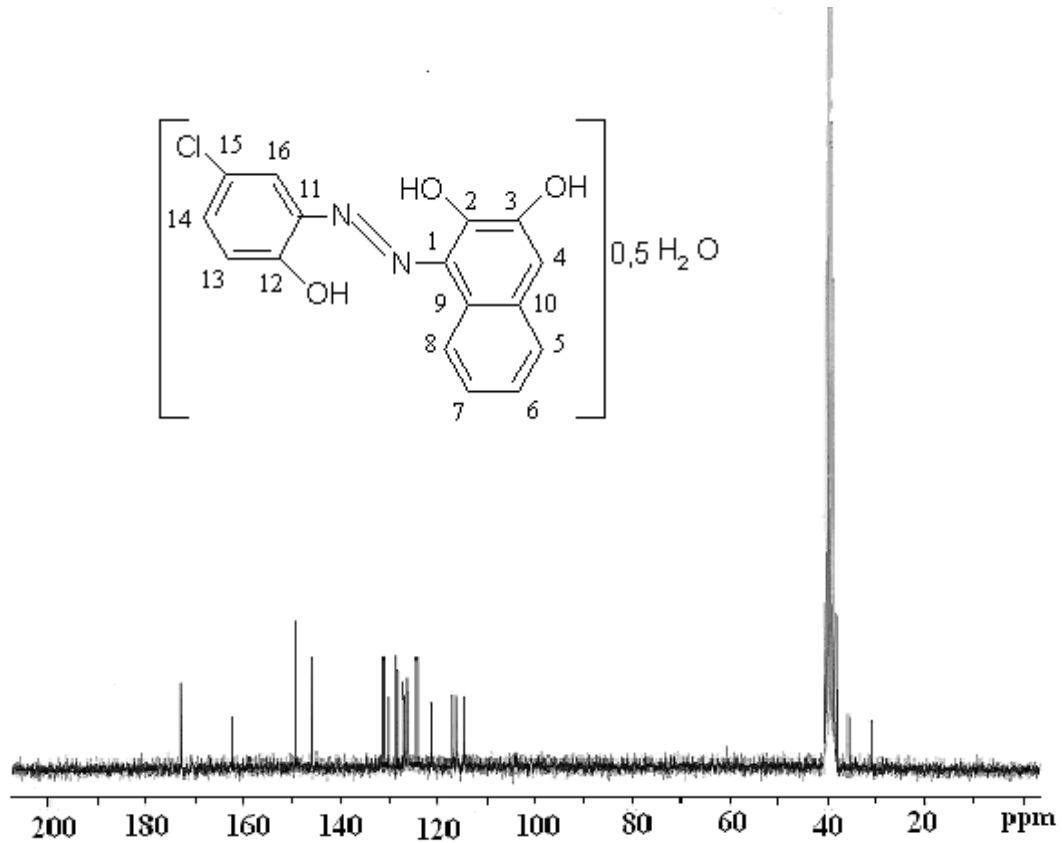
Şekil 4.45 IV Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu

IV numaralı bileşiğin **Şekil 4.45**'teki ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde kaynaklara uygun olarak aromatik bölgenin 110-149 ppm arasında olduğu görülmektedir (Lycka ve Machacek, 1986; Oliverly ve ark, 1989; Kocaokutgen ve Gümrükçüoğlu, 1996). 2 numaralı karbon atomunun **Şekil 4.33**'deki hidrazon yapısından kaynaklanan karbonil grubuna ait kimyasal kayma değeri 173,59 ppm'de görülmektedir. Fenil halkasına bağlı hidroksil grubunun bağlı bulunduğu 12 numaralı karbon atomunun kimyasal kayma değeri 162,20 ppm'de gözlenirken, naftol halkasına bağlı 3-hidroksi grubunun bağlı bulunduğu karbon atomunun kimyasal kayma değeri ise 152,71 ppm'de görülmektedir. Bu durum kaynaklara uygundur (Lycka ve Jirman, 1989; Shuhaibar ve Pasch, 1991).

IV Numaralı bileşiğin naftol ve benzen halkasına ait pikleri **Çizelge 4.6**'da görülmektedir.

Çizelge 4.6 **IV** Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR değerleri

1	2	3	11	12	15	Diğer pikler
140,38	173,59	152,71	149,03	162,20	130,58	130,23; 128,71; 128,02; 127,04; 126,22; 122,02; 121,0; 116,7; 115,63; 110,04



Şekil 4.46 **V** Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu

V numaralı bileşiğin **Şekil 4.46**'daki ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde kaynaklara uygun olarak aromatik bölgenin 114-145 ppm arasında olduğu görülmektedir. 2 numaralı karbon atomunun **Şekil 4.33**'deki hidrazon yapısından kaynaklanan karbonil grubuna ait kimyasal kayma değeri 172,56 ppm'de görülmektedir. Fenil halkasına bağlı hidroksil grubunun bağlı bulunduğu 12 numaralı karbon atomunun kimyasal kayma değeri 162,21 ppm'de gözlenirken, naftol halkasına bağlı 3-hidroksi grubunun bağlı bulunduğu karbon atomunun kimyasal kayma değeri ise 149,09 ppm'de görülmektedir.

V numaralı bileşiğin naftol ve benzen halkasına ait pikleri **Çizelge 4.7**'de görülmektedir.

Çizelge 4.7 V Numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR değerleri

1	2	3	11	12	15	Diğer pikler
130,92	172,56	149,09	145,71	162,21	130,07	128,42; 128,15; 126,91; 126,60; 126,0; 124,18; 121,21; 117,13; 116,15; 114,62

VI, VII, VIII, IX ve **X** numaralı bisazo boyarmaddelerinin ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d_6 kullanılarak çekilmiştir. Boyarmaddelerin DMSO- d_6 içerisinde tam olarak çözünmemesinden ve piklerin gürültülü bir şekilde çıkmasından dolayı çok sayıda pik benzeri çizgiler görülmüştür, bundan dolayı piklerin ayırt edilmesi mümkün olmadığından yorumlanamamıştır.

4.5. Manyetik Çalışmalar

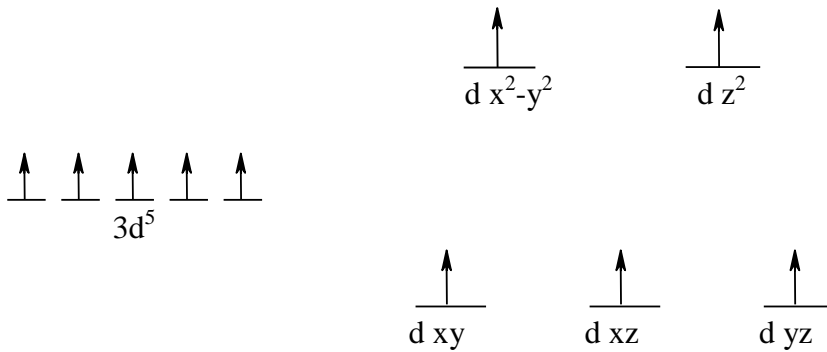
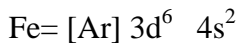
Elde edilen komplekslere ait manyetik veriler **Çizelge 4.8**'de verilmektedir. Deneysel manyetik momentler **EK A**'da verildiği şekilde Bohr Magnetonu ($\mu\beta$) cinsinden hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8 Komplekslerin manyetik özellikleri

Bileşik	Kompleksler	d^x	μ_s $= \sqrt{n(n+2)}$	μ_{den} ($\mu\beta$)	n
XI	$\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5)_2]5,5\text{H}_2\text{O}$	d^5	5,91	5,03	5
XII	$\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl})_2]3,5\text{H}_2\text{O}$	d^5	5,91	5,90	5
XIII	$\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_8)_2]4\text{H}_2\text{O}$	d^5	5,91	5,44	5
XIV	$\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6\text{Cl})_2]3\text{H}_2\text{O}$	d^5	5,91	6,18	5
XV	$\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_6)_2]2,5\text{H}_2\text{O}$	d^5	5,91	5,28	5
XVI	$\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6\text{Cl})_2]2,5\text{H}_2\text{O}$	d^5	5,91	6,04	5
XVII	$\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2)_2]1,5\text{H}_2\text{O}$	d^5	5,91	5,57	5

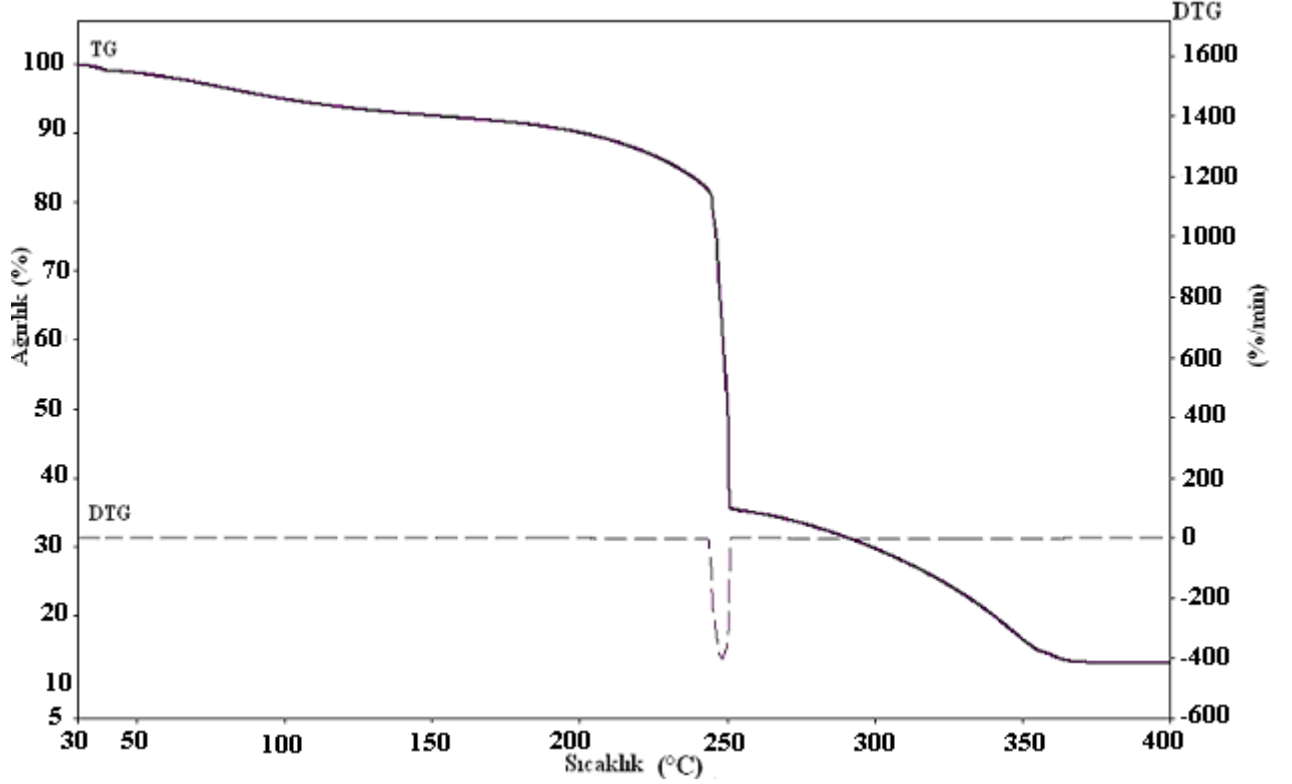
n= Tek elektron sayısı

Tüm kompleksler paramanyetik olup, $[\text{Ar}]3d^5$ elektron konfigürasyon düzeninde beş tane tek elektrona sahiptirler. Tek elektron sayıları dikkate alınarak komplekslerin yüksek spinli oktahedral geometriye sahip oldukları belirlenmiştir. Aşağıda komplekslerin molekül orbital teorisine göre diyagramı görülmektedir.



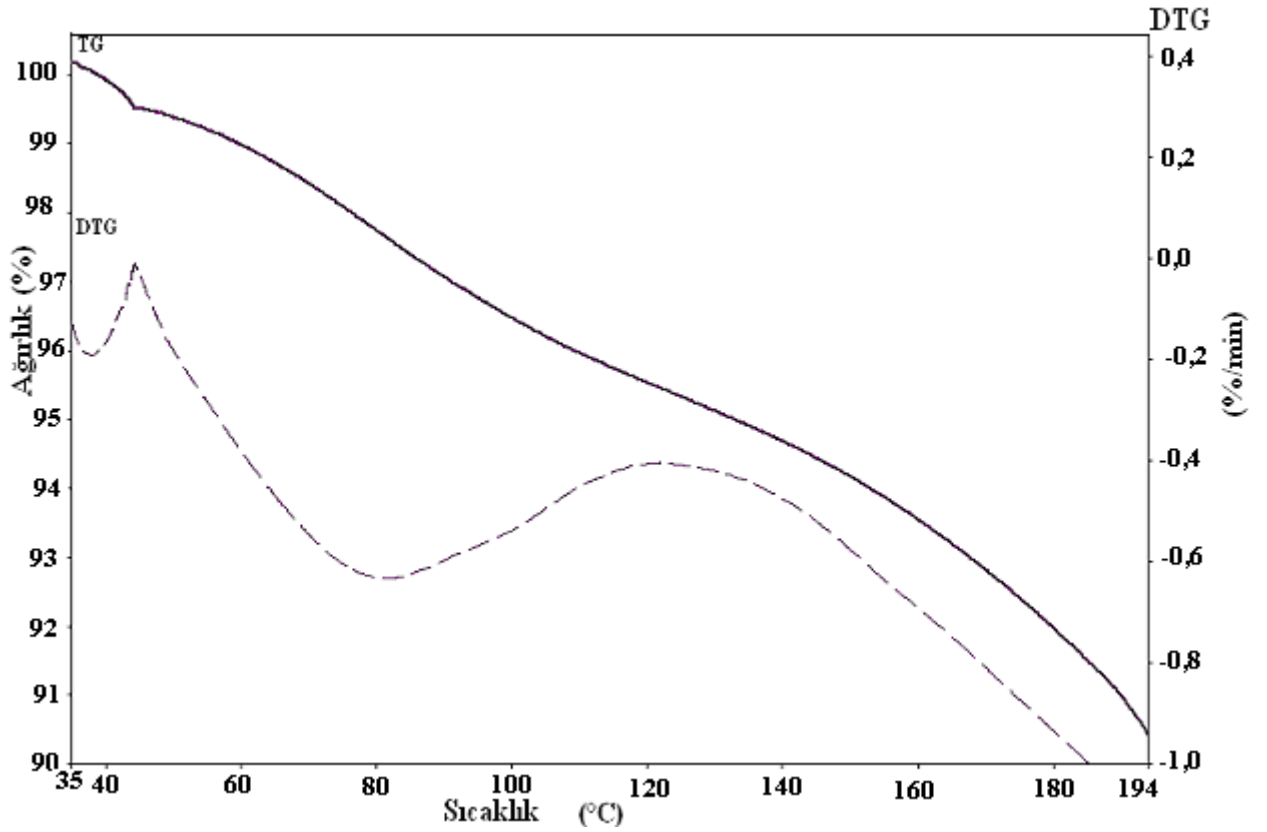
4.6. Termik Analiz Çalışmaları

Komplekslerin termik analiz eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızı ve platin kroze kullanılarak statik hava atmosferinde 20-850°C aralığına kadar değişik sıcaklık aralıklarında alınmıştır. Spektrumlarda TG eğrileri (—), DTG eğrileri (---), ve DTA eğrileri (- - - -) şeklinde çizilmiştir.



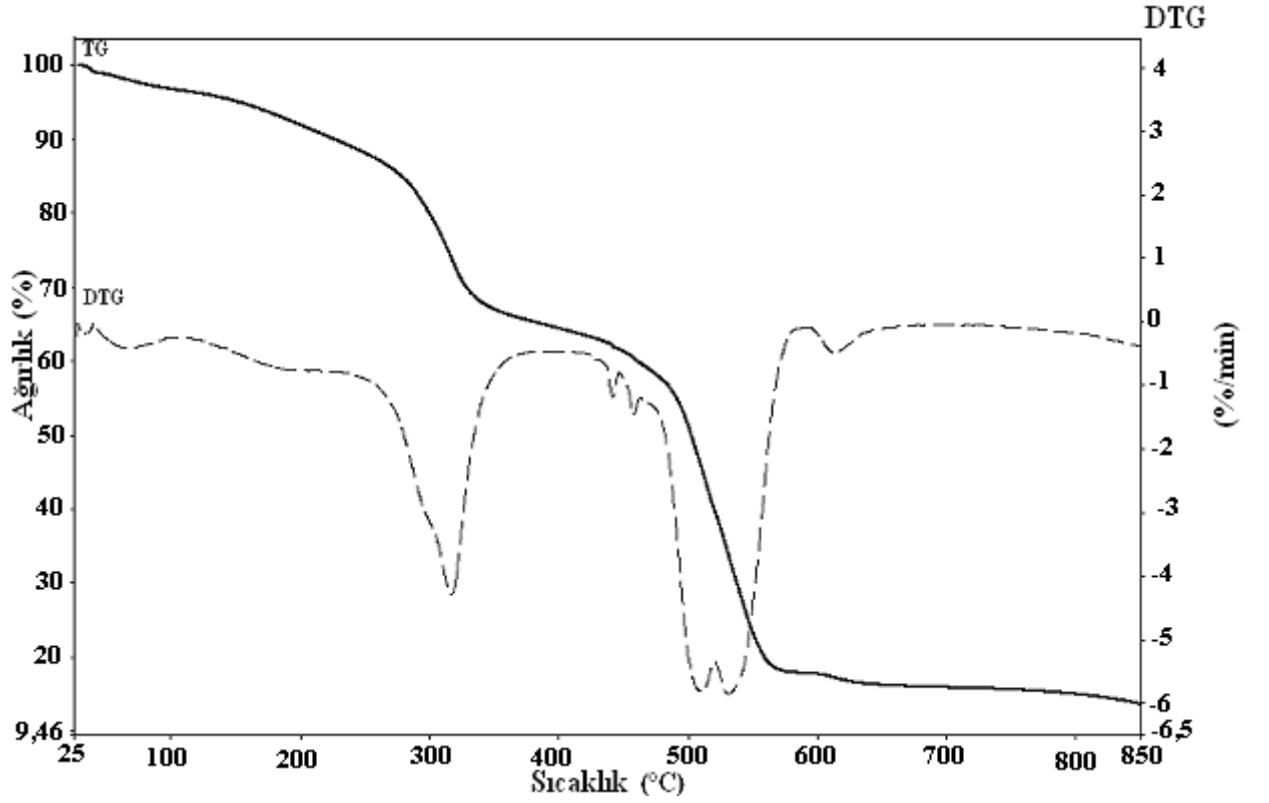
Şekil 4.47 XI Numaralı bileşiğin termik analiz eğrileri

2-Hidroksi-5-nitroanilin türevi monoazo 1:2 demir kompleksi olan **XI** numaralı bileşiğin Şekil 4.47'de görülen ve 400°C'ye kadar çekilen termik analiz eğrisi incelendiğinde kompleksin kütle kaybının TG eğrisinden görüleceği üzere üç basamaklı olduğu söylenebilir. Birinci basamakta yapıda bulunan su 28-210°C aralığında uzaklaşmaktadır. Karşılık gelen deneysel kütle kaybı %12 (teorik kütle kaybı %12,01) olup, yapıda 5,5 mol su bulunabileceğini göstermektedir. Dehidrasyonu izleyen basamakta 241-253°C aralığında %52,76 kütle kaybı meydana gelirken, üçüncü basamakta ise 253-368°C aralığında %22,03 kütle kaybı meydana gelmiştir. Toplam deneysel kütle kaybı 400°C'ye kadar %86,79'dır.



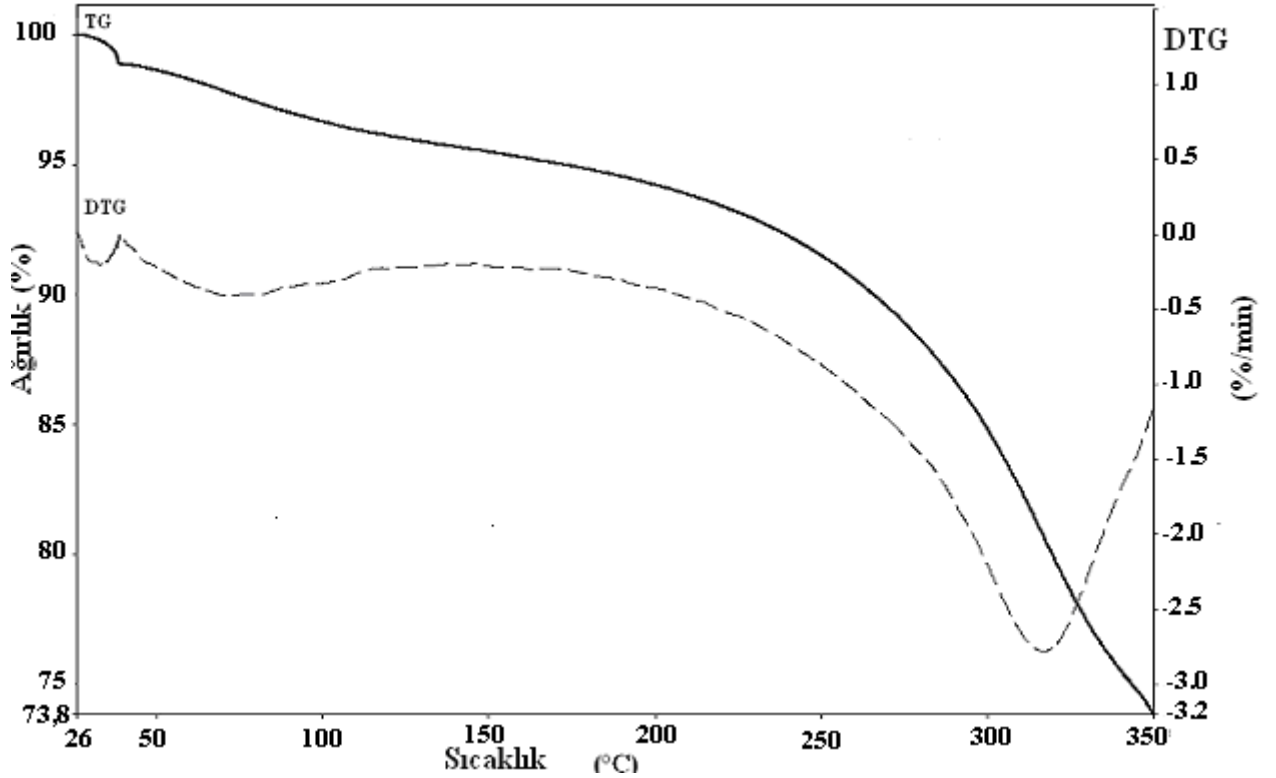
Şekil 4.48 XII Numaralı bileşiğin termik analiz eğrileri

2-Hidroksi-5-kloranilin türevi monoazo bileşiğinin 1:2 demir kompleksi olan **XII** numaralı bileşiğin Şekil 4.48’de görülen ve 194°C’ye kadar çekilen termik analiz eğrisi incelendiğinde kompleksin kütle kaybı TG eğrisinden görülmektedir. Bileşikteki suyun iki basamakta uzaklaştığı düşünülmektedir. Birinci basamakta bulunan su 35-44°C aralığında uzaklaşırken, ikinci basamaktaki su ise 44-194°C aralığında uzaklaşmaktadır. Karşılık gelen deneysel kütle kaybı %9,1 (teorik kütle kaybı %8,21) olup, yapıda üç buçuk mol su bulunabileceğini göstermektedir. Toplam kütle kaybı 194°C’ye kadar %9,1’dir.



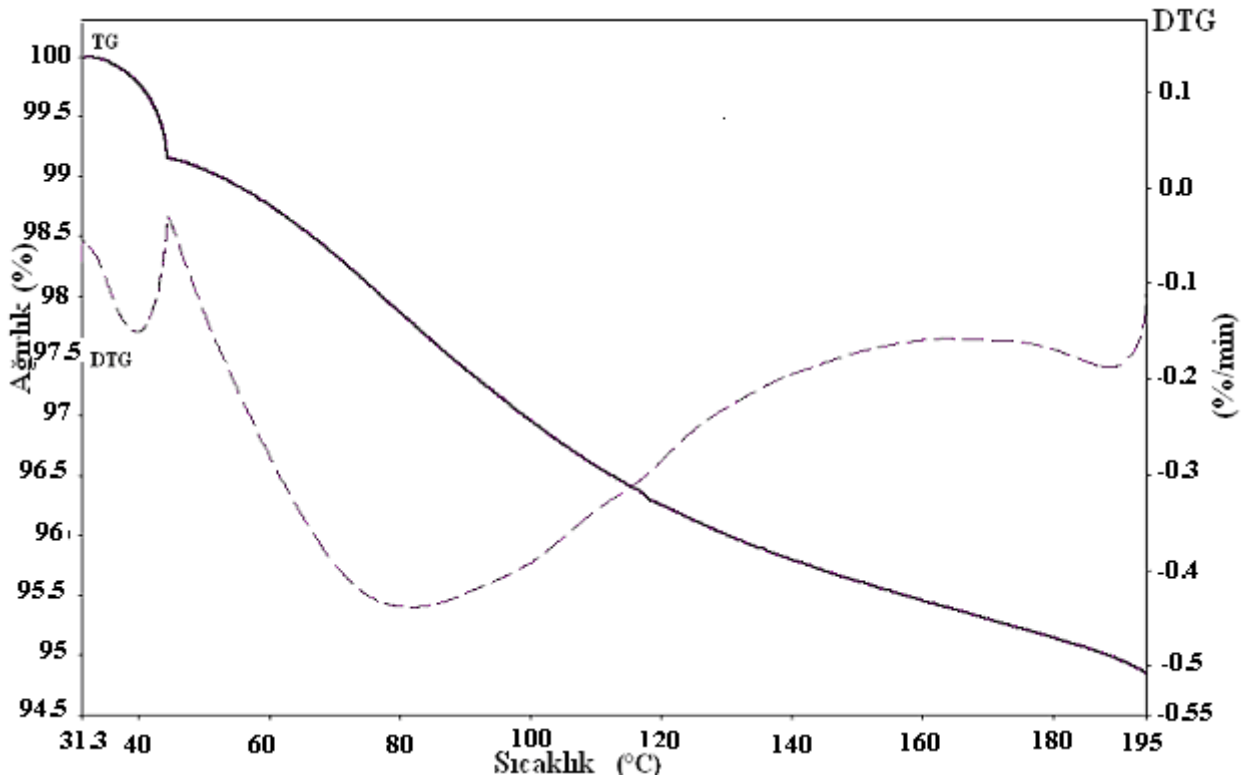
Şekil 4.49 XIII Numaralı bileşiğin termik analiz eğrileri

2-Hidroksi-5-nitroanilin türevi bisazo bileşiğinin demir kompleksi olan **XIII** numaralı bileşiğin Şekil 4.49'da görülen ve 850°C'ye kadar çekilen termik analiz eğrisi incelendiğinde kompleksin kütle kaybının TG eğrisinden görüleceği üzere üç basamaklı olduğu söylenebilir. Birinci basamakta yapıda bulunan su endotermik olarak 25-165°C aralığında uzaklaşmaktadır. Karşılık gelen deneysel kütle kaybı %6,0 (teorik kütle kaybı %6,38) olup yapıda dört mol su bulunabileceğini göstermektedir. İkinci basamakta 165-371°C aralığında %28,35 kütle kaybı meydana gelirken, üçüncü basamakta 371-655°C aralığında %49,49 kütle kaybı meydana gelmiştir. Toplam kütle kaybı 850°C'ye kadar %83,84'dür.



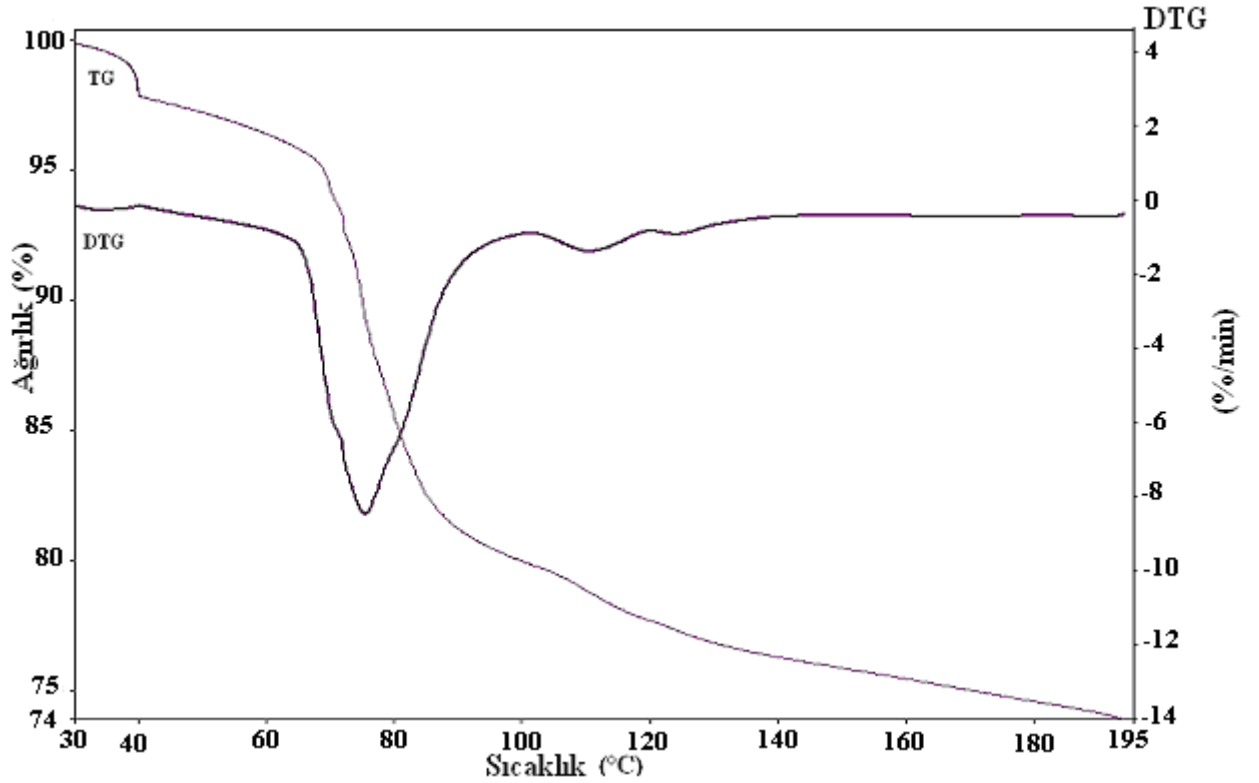
Şekil 4.50 XIV Numaralı bileşiğin termik analiz eğrileri

2-Hidroksi-5-nitroanilin ve 2-hidroksi-5-kloranilin türevi bisazo bileşiğinin demir kompleksi olan XIV numaralı bileşiğin Şekil 4.50'de görülen ve 350°C'ye kadar çekilen termik analiz eğrisi incelendiğinde kompleksin kütle kaybı TG eğrisinden görülmektedir. Bileşikteki suyun iki basamakta uzaklaştığı düşünülmektedir. Birinci basamakta bulunan su 26-39°C aralığında uzaklaşırken, ikinci basamaktaki su ise 39-160°C aralığında uzaklaşmaktadır. Karşılık gelen deneysel kütle kaybı %4,72 (teorik kütle kaybı %4,96) olup, yapıda üç mol su bulunabileceğini göstermektedir. Dehidrasyonu izleyen basamakta 160-350°C aralığında %21,45 kütle kaybı meydana gelirken, toplam deneysel kütle kaybı 350°C'ye kadar %26,18'dir.



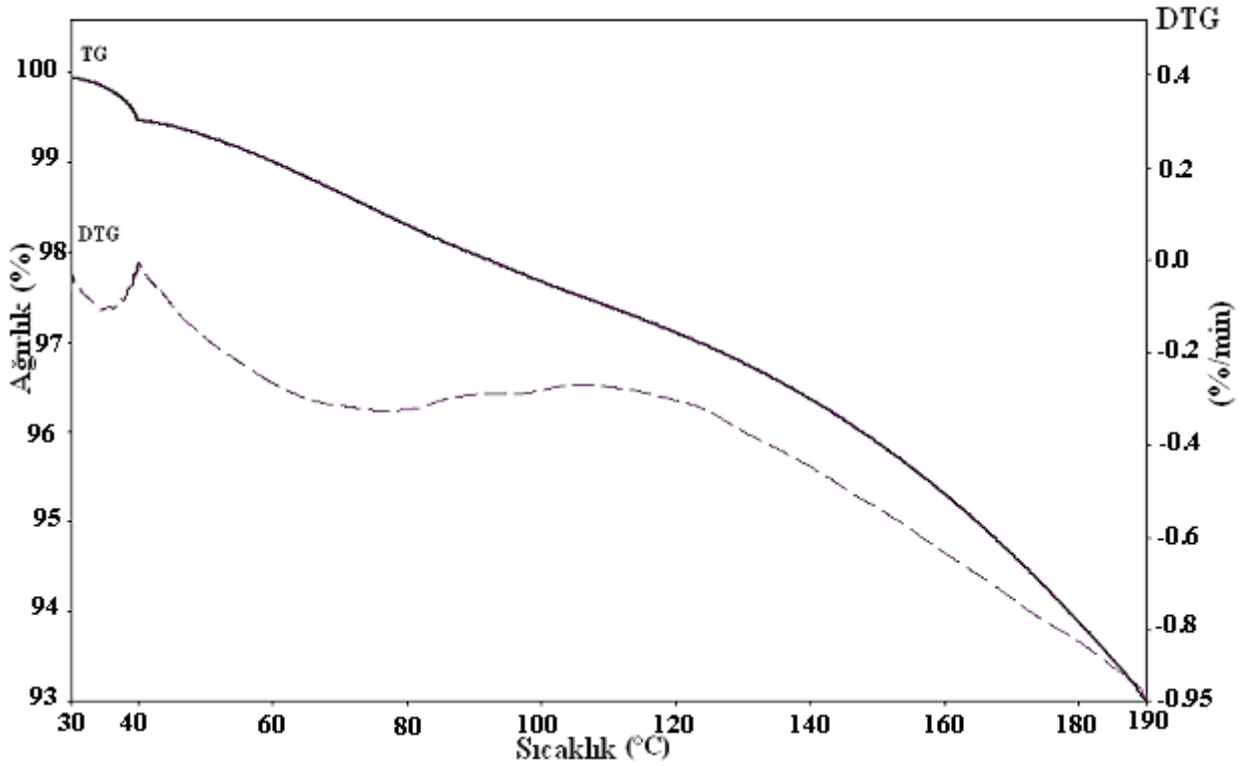
Şekil 4.51 XV Numaralı bileşiğin termik analiz eğrileri

2-Hidroksi-5-nitroanilin ve 2-hidroksianilin türevi bisazo bileşiğinin demir kompleksi olan XV numaralı bileşiğin Şekil 4.51’de görülen ve 195°C’ye kadar çekilen termik analiz eğrisi incelendiğinde kompleksin kütle kaybı TG eğrisinden görülmektedir. Bileşikteki suyun iki basamakta uzaklaştığı düşünülmektedir. Birinci basamakta bulunan suyun 31-45°C aralığında uzaklaştığı düşünülürken, ikinci basamakta bulunan suyun ise 45-167°C aralığında uzaklaştığı düşünülmektedir. Karşılık gelen deneysel kütle kaybı %4,66 (teorik kütle kaybı %4,45) olup, yapıda iki buçuk mol su bulunabileceğini göstermektedir. Dehidrasyonu izleyen basamakta 167-195°C aralığında %0,45 kütle kaybı meydana gelirken, toplam kütle kaybı 195°C’ye kadar %5,11’dir.



Şekil 4.52 XVI Numaralı bileşiğin termik analiz eğrileri

2-Hidroksi-5-kloranilin ve 2-hidroksi-5-nitroanilin türevi bisazo bileşiğinin 1:2 demir kompleksi olan **XVI** numaralı bileşiğin Şekil 4.52’de görülen ve 195°C’ye kadar çekilen termik analiz eğrisi incelendiğinde kompleksin kütle kaybı TG eğrisinden görülmektedir. Bileşikteki suyun iki basamakta uzaklaştığı düşünülmektedir. İlk basamakta bulunan suyun 30-41°C aralığında uzaklaştığı düşünülürken, ikinci basamakta bulunan suyun ise 41-67°C aralığında uzaklaştığı düşünülmektedir. Karşılık gelen deneysel kütle kaybı %4,36 (teorik kütle kaybı %4,17) olup, yapıda iki buçuk mol su bulunabileceğini göstermektedir. Dehidrasyonu izleyen basamakta 67-195°C aralığında %21,72 kütle kaybı meydana gelirken, toplam deneysel kütle kaybı 195°C’ye kadar %26,08’dir.



Şekil 4.53 XVII Numaralı bileşiğin termik analiz eğrileri

2-Hidroksi5-kloranilin türevi bisazo bileşiğinin 1:2 demir kompleksi olan XVII numaralı bileşiğin Şekil 4.53’de görülen ve 190°C’ye kadar çekilen termik analiz eğrisi incelendiğinde bileşikteki suyun iki basamakta uzaklaştığı düşünülmektedir. İlk basamakta bulunan suyun 30-40°C aralığında uzaklaştığı düşünülürken, ikinci basamaktaki suyun ise 40-120°C aralığında uzaklaştığı düşünülmektedir. Karşılık gelen deneysel kütle kaybı %2,92 (teorik kütle kaybı %2,60) olup, yapıda bir buçuk mol su bulunabileceğini göstermektedir. Dehidrasyonu izleyen basamakta 120-190°C aralığında %4,08 kütle kaybı meydana gelirken, toplam kütle kaybı 190°C’ye kadar %7,0’dır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Elde edilen monoazo ve bisazo boyarmaddelerin ve demir komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV-VIS, ¹H-NMR ve elementel analiz gibi spektroskopik yöntemler ile termik analiz ve manyetik özellikler kullanıldı.
2. **XIII, XIV, XV, XVI, XVII** numaralı komplekslerin elementel analiz ve manyetik duyarlılık sonuçlarından metal:ligand oranının 1:2 olduğu belirlendi.
3. Manyetik özellikleri incelenen demir komplekslerinin paramanyetik olduğu ve geometrik yapılarının oktahedral olduğu belirlendi.
5. Monoazo ve bisazo boyarmaddelerinin diğer metal kompleksleri de elde edilip, spektroskopik çalışmalar ile yapıları aydınlatılabilir.
6. Spektroskopik özellikleri incelenen monoazo ve bisazo boyarmaddelerinde azo-hidrazon tautomerizminin meydana geldiği tespit edildi, bu konu ile ilgili kinetik çalışmalar da yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Adam, W., Humpf, H.U., Roschmann, K.J. and Saha-Möller, C.R., 2001.**
Enantioselective Epoxidation with Chiral Mn^{III} (Salen) Catalysts: Kinetic Resolution of Aryl-Substituted Allylic Alcohols, *J. Org. Chem.*, 66, 5796-5800
- Balci, M., 2000.** Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskoisi, Metu Pres, Ankara, 452.
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990.** Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 216s.
- Beffa, F., 1984.** 1:2 Chromium and Cobalt Complex Dyes, United States of Patent, A, 427, 585
- Dakiky, M., Nemcova, I., 2000.** Aggregation of *o,o'*-Dihydroxyazo Dyes III. Effect of Cationic, Anionic and Non-Ionic Surfactants on The Electroic Spectra of 2-hydroxy-5-nitrophenylazo-4[3-methyl-1-(4''-sulfofenyl)-5-pyrazolone], *Dyes and Pigments*, 44,181-193
- Dakiky, M., Nemcova, I., 1999.** Aggregation of *o,o'*-dihydroxyazo dyes-1. Concentration, temperatue, and solvent effect, *Dyes and Pigments*, 40, 141-150.
- Edwards, C.L. ve Freeman, S.H., 2005.** Synthetic Dyes Based on Environmental Considerations. Part 4: Aquatic Toxicity of Iron-Complexed Formazan Dyes, *Coloration Technology*, 121, 271-274.
- Erdem, E., Kabay,N., Kılınçarslan, R., Sarı, Y.E., 2007.** Synthesis and Characterization of Some *o,o'*-Dihydroxyazo Dyes and Their Metal Complexes, *Transition Metal Chemistry*, 32,1068-1072.
- Erdik, E., 1993.** Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 531s.
- Ertan, N., Gürkan, P.,1996.** Synthesis and Properties of Some Azo Pyridone Dyes and Their Cu(II) Complexes, *Dyes and Pigments*, Vol 33, No 2 , 137-147.
- Fabia, B., Schlesinger, U., 1984.** Chromium Complex Dyes for Leather and Polyamid Fibers, *Fabia Ger. Offen. DE*, 3, 512, 078
- Freeman, H.S., Sokolowska, J., 1999.** Developments İn Dyestuff Chemistry, *Rev.Prog. Coloration*, Voloume 29, 8-22.
- Fryberg, M., 2005.** Dyes for İnk-Jet Printing, *Rev.Prog.Color.*,35, 1-30.
- Glover, B., ve Pierce, J.H., 1993.** Are Natural Colorants Good For Your Healt ?, *J.Soc. Dyers. Colourists*, 109, 5-7.

- Gregory, P., 1991.** High Technology Applications of Organic Colorants, Newyork and London.
- Griffiths, J., 1976.** Colour and Constitution of Organic Moleculer, Academic Pres, London, 282 P.
- Gümrükçüoğlu, İ.E., ve Kocaokutgen, H., 1990.** Bazı Azo Boyarmaddelerin Sentezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- Gür, M., 2004.** Akriloil Grubu İçeren Bazı Azo Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Holliger, H., (Sandoz-Patent-G.m.b.H.), 1989.** Ger. Offen.DE 3,805,76
- Hsieh, B.R., 1990.** Synthesis of Aizen Spilon Black Trh and Its Derivatives, Dyes and Pigments, 14,287-305
- Hsieh, B.R., Desilets, D., 1990.** Azo-Hydrazone Tautomerism of An *o,o'*-Dihydroxy Azo Dye-A Spectroscopic Study, Dyes And Pigments, 14, 165-189.
- Hunger, K., 2003.** Industrial Dyes, Chemistry, Properties Applications WILEY-VCH
- Jaeger,H., Bayer A-G), 1981.** Copper Complexes of Disazo Fiber Reactive Dyes. Eur. Pat. Appl. 21,372, 76p
- Kocaokutgen, H., 1995.** Sterik Etkili Grup İçeren Bazı Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Kocaokutgen, H., ve Gümrükçüoğlu, İ., 1995.** Synthesis and Characterization of Some Novel Azo Dyes Containig Tert-Butyl Groups, Tr. J. of Chemistry, 19, 219-223.
- Kocaokutgen, H., ve Gümrükçüoğlu, İ., 1996.** An İvestigation of ¹³C-NMR Spectra of Some Intramolecular Hydrogen Bonded and Non-Bonded Azo Dyes, Spectroscopy Letters, 29, 185-192.
- Kocaokutgen, H.,Erdem,E., Gümrükçüoğlu, I.E., 1998.** Synthesis of HMFAN and its Chromium and Cobalt Complexes and Their Application on Nylon 6 and Wool, Journal of The Society of Dyers and Colourists, 114, 93-95.
- Law, K.Y., Tarnawskyj, I.W., Lubberts, P.T., 1993.** Azo Pigments and Their Intermediates. Effect of Substitution on The Diazotization and Coupling Reactions of *o*-Hydroxyanilines, Dyes and Pigments, 23, 243-254.

- Lycka, A., Machacek, V., 1986.** ^{13}C and ^{15}N -NMR Studies of The Azo-Hydrazone Tautomerism of Some Azo Dyes, *Dyes and Pigments*, 7, 171-185.
- Lycka, A., Jirman, J., 1989.** Two- Dimensional ^1H - And ^{13}C -NMR Spectra of Some Azo Dyes Containing Amino or Acetamido Groups, *Dyes And Pigments*, 10, 259-268s.
- Lycka, A., Jirman, J., Necas, M., 1998.** High-Field ^1H NMR Spectra of Some Azo Dyes Derived From 1-and 2-Naphthols, *Dyes and Pigments*, 15, 23-29.
- Lycka, A., Vrba, Z., Vrba, M., 2000.** ^{15}N , ^{13}C and ^1H NMR Spectra and Azo-Hydrazone Tautomerizm of Some Phenylazo Compounds Derived From 1,3-and-1,5-Dihydroxynaphthalene, *Dyes and Pigments*, 47, 45-51.
- Monahan, A.R., Flannery, J.B., 1972.** Hydrojen Bonding in Crystalline Arylazonaphthols, *Chemical Physics Letters*, Volume 17, 4, 510-513.
- Nakamoto, K., 1978.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Third Edition, John Wiley & Sons, Toronto, 448p.
- Odabaşoğlu, M., 2005.** İleri Spektroskopisi Ders Notları, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 71p.
- Olivery, A.C., Wilson, R.B., Paul I.C., Curtin, D.Y., 1989.** ^{13}C -Nmr and X-Ray Structure Determination of 1-(Arylazo)-2-Naphthols. Intramoleculer Proton Transfer Between Nitrogen and Oxygen Atoms in The Solid State, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5525-5532.
- Omura, Takashi., 1993.** Design of Chlorine-Fast Reactive Dyes. Part 2 The Role of Sulphanate Groups and Optimization of Their Positions in An Arylazoarylamine System, *Dyes and Pigment*, Volume 23, Issue 3, 179-196p.
- Özgirgin, M., 1986.** Boyarmadde Kimyası, Milli Eğitim Yayınevi, İstanbul
- Özkınalı, S., 2002.** Bazı *o,o'*-Dihidroksi Azo Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimli Enstitüsü, Samsun.
- Patai, S., 1975.** The Hemistry of The Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, Part I and II, Jonh Wiley & Sons, London, 306 P.
- Saad, F.E., Hamed, A.E., El-Faham, A., 1996.** Spectral Characterization of Some Phenylazodihydroxy Naphthalene Derivatives, *Spectroscopy Letters*, 29 (5), 1047-1065.

- Shuhaibar, K.K., Pasch, H., 1991.** The Synthesis and Characterization of Polymerizable Azo-Naphthols For Use in Polymeric Materials, Dyes and Pigments, 15, 57-67.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., 1996.** Spectroscopic Identification of Organic Compounds, Sixth Edition, John Willey & Sons. , New York, 482 P.
- Szymczyk, M., ve Freeman, H.S., 2004.** Metal-Complexed Dyes, Rev. Prog. Color, 34
- Takimoto, H., Sano, N. (Mitsubishi Kasei Corp.) 1990.** Jet-Printing Inks, Jpn Kokai Tokkyo Koho Jp 02 75,672 [90 75,67]
- Taylor, G.W., 1990.** Ancient Textile Dyes, Chemistry in Britain, 1155-1158
- Walter, S.(Bayer A-G) 1983.** Unsymmetrical 1:2 Chromium Complex Azo Dyes, Ger. Offen. De 3, 133, 569 13p
- Wang, I. J., Hsu, J.I., 1991.** Synthesis and Properties of Some Pyridone Chromium Complex Azo Dyes, Dyes and Pigments, 16,83-91
- Wiesel, M., Weichbrodt, K., (Bayer A-G),1981.** Disazo Dye, Ger. Offen. 2,947,468, 13p
- Venkataraman, K., 1970.** The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. III, Academic Press, New York-London, 485s.
- Zhou, X., Pan, P., Chen, H., Wang, M., 1998.** Synthesis and Photoconductivity Study of New Bisazos Containig Hydrazone Groups, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 115, 207-212.
- Zollinger, H., 1961.** Azo and Diazo Chemistry, Interscience Publishers, New York London.

7. EK A

İnce toz haline getirilmiş numuneler homojen bir şekilde 1,8-2 cm yükseklikteki özel tüpüne doldurularak ölçümler alındı.

Manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$X_g = [C_{ter} l (R-R_0)] / 10^9 \text{ m}$$

X_g : Gram duyarlılık (C.G.S.)

L : Numunenin uzunluğu (cm)

M : Numunenin ağırlığı (g)

R_o : Boş tüp için okunan değer

C_{ter} : Terazinin kalibrasyon sabiti ($C_{ter}=0,924$)

Aletten alınan ölçümlerle hesaplanan gram duyarlılık (X_g) değeri kullanılarak molar duyarlılığa (X_M) geçildi.

$$X_m = X_g M_A$$

M_A : Numunenin molekül ağırlığı

X_M : Molar duyarlılık

Molar duyarlılık değerinden yararlanılarak toplam manyetik moment (μ_t) değerleri hesaplandı.

$$\mu_t = 2,828 \sqrt{X_M T}$$

μ_t : Toplam manyetik moment (μ_β)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Toplam manyetik moment, orbital manyetik moment ihmal edilerek spin manyetik momente (μ_s) eşit kabul edildi ve aşağıdaki verilen spin manyetik moment (μ_s) formülü kullanılarak tek elektron sayısına geçildi.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$$

n : Tek elektron sayısı

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Nimet Çapcı

Doğum Yeri: Çarşamba

Doğum Tarihi: 01.01.1985

Medeni Hali: Evli

Bildiği Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise: İstanbul Yeni Levent Lisesi

Lisans: Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü 2006

Yüksek Lisans: Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Samsun Sıhhat Kimya 2006-2007

Samsun Tadal Yemek Üretim&Dağıtım 2007-2008

Zonguldak Milli Eğitim Ücretli Öğretmen 2009-

İletişim Bilgileri: nimet1984@hotmail.com.tr