

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

SCHIFF BAZLARINA DIAZONYUM
TUZLARININ KENETLENMESİ İLE OLUŞAN BAZI
AZO-AZOMETİN BOYARMADDELERİNİN
SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
TEKNİKLERLE İNCELENMESİ
HATİCE KARAER
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Samsun
Şubat-1997

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü



HATİCE KARAER

DOKTORA TEZİ

Danışman: Prof. Dr. İsmail E. GÜMRÜKÇÜOĞLU

Samsun
Şubat-1997

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

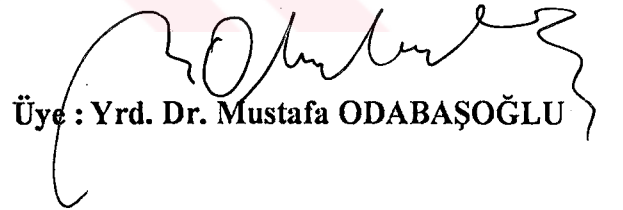
Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.



Başkan : Prof. Dr. İsmail E. GÜMRÜKÇÜOĞLU



Üye : Prof. Dr. Orhan BİLGİÇ



Üye : Yrd. Dr. Mustafa ODABAŞOĞLU

ONAY

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım
..../..../1997



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Veysel KARTAL

ÖZ

Bu çalışmada, salisilidenanilin, benziliden-1-naftilamin, 2-klor benziliden 1-naftilamin, 4-klor benziliden-1-naftilamin, 3-nitro benziliden-1-naftilamin, 4-nitro benziliden-1-naftilamin, 4-hidroksi benziliden-1-naftilamin türevlerine 4-nitro benzendiazonyum tetrafloroborat tuzunun kenetlenmesiyle oluşan azo-azometin boyarmaddeleri ile 4-nitro benzilidenanilin ve tüm 1-naftil amin'den türeyen Schiff bazları 2- klor benzendiazonyum tetrafloraborat tuzu ile etkileştirilerek karşılık gelen azo-azometin türevleri sentezlendi.

Sentezlenen bu boyarmaddelerin yapıları IR , UV-Vis , ^1H -NMR , ^{13}C -NMR , ince tabaka kromatografisi(TLC) ve elementel analiz teknikleriyle incelendi.



ABSTRACT

In this study corresponding azo-azomethine derivatives by coupling reaction the salisilidene aniline, benzilidene-1- naphthylamine, 2-chloro benzilidene -1-naphthylamine, 4-chloro benzilidene -1- naphthylamine, 3-nitro benzilidene -1- naphthylamine, 4-nitro benzilidene -1- naphthylamine, 4-hydroxy benzilidene -1- naphthylamine with 4-nitro and 2-chloro benzenediazoniumtetraflouroborate salts. The structures of these synthesized dyes were chracterized by IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{12}\text{C-NMR}$, tin layer chromatopraphy (TLC), and elemental analysis.



TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanmasında maddi ve manevi desteği ile çalışmalarımı yönlendiren, Fen-Edebiyat Fakültesinin tüm imkanlarını kullanmama izin veren, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım saygı değer Hocam Fen-Edebiyat Fakültesi Dekan'ı Sayın Prof. Dr. İsmail Erdem Gümrükçüoğlu'na teşekkür ederim.

Fen-Edebiyat Fakültesinde çalışmalarımı tamamlamama imkan sağlayan her türlü desteğini esirgemeyen Amasya Eğitim Fakültesi Dekan'ı Sayın Prof. Dr. Ali Engin'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her safhasında bana yardımcı olan, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, yapıcı eleştirileri ile tezime şekil veren değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa Odabaşoğlu'na teşekkür ederim.

Azo boyarmaddeler ile ilgili konularda yardımcı olan Arş.Gör.Dr.Hasan Kocaokutgen'e, İngiltere'den literatürleri temin eden Arş. Gör. Vural Bütün'e, Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR) ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınmasına yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. İbrahim Kartal'a, Arş. Gör. Dr. Fatih Uzun'a, Arş. Gör. Günseli Turgut'a, ve Arş. Gör. İbrahim Keskin'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca her türlü desteğini esirgemeyen eşim Yrd. Doç. Dr. Fergan Karaer'e ve aileme, tezin yazılmasında emeği geçen Recep Öztürk'e de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	Syf.No
ÖZ.....	II
ABSTRACT.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Schiff Bazları.....	2
2.1.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri.....	2
2.1.2. Schiff Bazlarının Sentezi.....	4
2.1.2.a. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden.....	4
2.1.2.b. Dehidrojenasyon (oksidasyon) yöntemlerinden.....	5
2.1.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Tepkimeleri.....	5
2.2. Diazonyumtetrafloroborat Tuzları.....	11
2.2.1. Diazonyumtetrafloroborat Tuzlarının Sentezi.....	11
2.2.2. Diazonyumtetrafloroborat Tuzlarının Yapısı.....	12
2.2.3. Diazonyumtetrafloroborat Tuzlarının Özellikleri.....	14
2.2.4. Diazonyumtetrafloroborat Tuzlarının Kimsayal Tepkimeleri.....	14
2.3. Azo - azometin Boyarmaddeleri.....	17
2.3.1. Boyarmaddeler ve Tarihi Gelişimi.....	17
2.3.2. Azo - azometin Boyarmaddelerin Genel Özellikleri ve Sentezi.....	33
2.3.3. Azo-azometin Boyarmaddelerinin Kimsayal Tepkimeleri.....	35
2.4. Azo-azometin Bileşiklerinin Spektroskopik Özellikleri.....	36
2.4.1. İnfrared (IR) Spektroskopisi.....	36
2.4.2. Ultraviole - Visible (UV-Vis) Spektroskopisi.....	37
2.4.3. Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR ve ¹³C-NMR)	
Spektroskopisi.....	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1. Materyal.....	45
3.2. Yöntem.....	45

3.2.1. 4-Nitrobenzen diazonyumtetrafloroborat tuzu ve türevlerinin sentezi.....	46
3.2.2 2-Klorbenzen diazonyumtetrafloroborat tuzu ve türevlerinin sentezi.....	51
4. BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	56
4.1. Infrared (IR) Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	56
4.2.Ultraviole - Visible (UV-Vis) Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	63
4.3. Nükleer Mağnetik Rezonans(¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR) Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	69
ÖNERİLER.....	83
ÖZET.....	84
SUMMARY.....	85
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	94

1. GİRİŞ

Schiff bazlarının endüstride kullanımı oldukça yaygın olup özellikle kauçuğun vulkalizasyonunda hızlandırıcı olarak kullanılmasında büyük önem taşır. Salisilaldehit veya hidroksiasetofenondan ve diaminlerden oluşan Schiff bazları yağları çözebilen metal şelatları oluşturdukları için mineral yağlarda ve gasolinde metallerin zararlı etkilerini önlediklerinden ayırma reaktifleri olarak kullanılırlar. Bununla birlikte aminlerin alkillenmesi, α -amino asitlerin sentezi gibi pek çok organik bileşiğin hazırlanmasında ara ürün olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bir tepkime karışımından amin ile karbonil bileşiğinin izole edilmesinde kullanıldığı gibi aldehit ve aminlerin teşhis edilmesi amacıyla da kullanılmaktadır(1).

Diazonyum tuzları, çok sayıda organik bileşiğin (özellikle azoboyarmaddelerinin) sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldığından endüstriyel öneme sahiptir. Zayıf bazik özellik gösteren sübsitüe anilinlerin (örneğin Schiff bazları) organik çözücülerde iyi çözünmesi ve nitrit tuzlarının yeteri kadar çözünmemesi nedeniyle organik çözücülerde diazolama reaktiflerine ihtiyaç duyulmaktadır(2).

Schiff bazlarına diazonyum tuzlarının kenetlenmesiyle oluşan azo-azometin bileşikler, ilk kez 1967 yılında Messmer ve Sziman tarafından tesadüfen sentezlenmiştir(3). Azo-azometin (N-arilidenaminoazobenzen) boyarmadde sınıfının hazırlanması güç olduğundan bu kenetlenme tepkimesi sentetik bir öneme sahiptir. Yeni bir boya sınıfı olmasına rağmen kısa zamanda başta tekstil olmak üzere deri plastik ve kağıt endüstrisinde geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır.

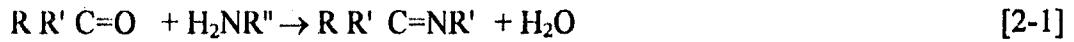
Yapılan literatür incelemelerinde bazı azo-azometin bileşikler sentezlenip yapıları aydınlatılmış olmasına rağmen çeşitli anilin ve 1-naftilaminden türeyen Schiff bazlarına 4-nitro ve 2-klor benzendiazonyum tetrafloroborat tuzlarının kenetlenmesiyle oluşan sübsitüe N-anilidenaminoazobenzen tetrafloroborat tuzlarına rastlanılmamıştır. Bu çalışmada bu tür bileşikler sentezlenerek yapıları IR, UV-Vis, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleriyle aydınlatılması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları

2.1.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri

Schiff bazları $R R' C = NR''$ yapısıyla karakterize edilir. Burada $RR' C =$ aldehit veya ketonu gösteren alkiliden grubu, $=NR''$ ise primer aminin imino grubudur. Schiff bazları, aldehit veya ketonların primer aminlerle kondenzasyon sonucunda oluşur (1,4)

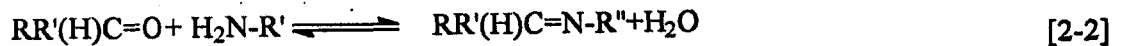


R ve R' hidrojen, R, R' ve NR'' aromatik veya aromatik olmayan bir grup olabildiği gibi aynı veya farklı da olabilir. İndofenoller, indoanilinler ve indoaminler de bu tip bileşiklerden olup $C=N-C$ grubu içeren boyarmaddelerdir. Schiff bazları aldiminler, ketiminler ve azometinler olarak sınıflandırılır ve en yaygın adlandırma, alkiliden amin şeklinde ki adlandırmadır. Örneğin, $CH_2=N-C(CH_3)_3$, N-metilen-tert-butilamin; $C_6H_5CH=N-C_6H_5$, benzal (benziliden) anilin. Amin komponenti aromatik olduğunda Schiff bazı anil olarak da isimlendirilebilir. Örneğin, $C_6H_5N=C_6H_4=NC_6H_5$ kinondianil; $CH_3-C=N-CH_2OCH_3$ asetofenonanisil gibi

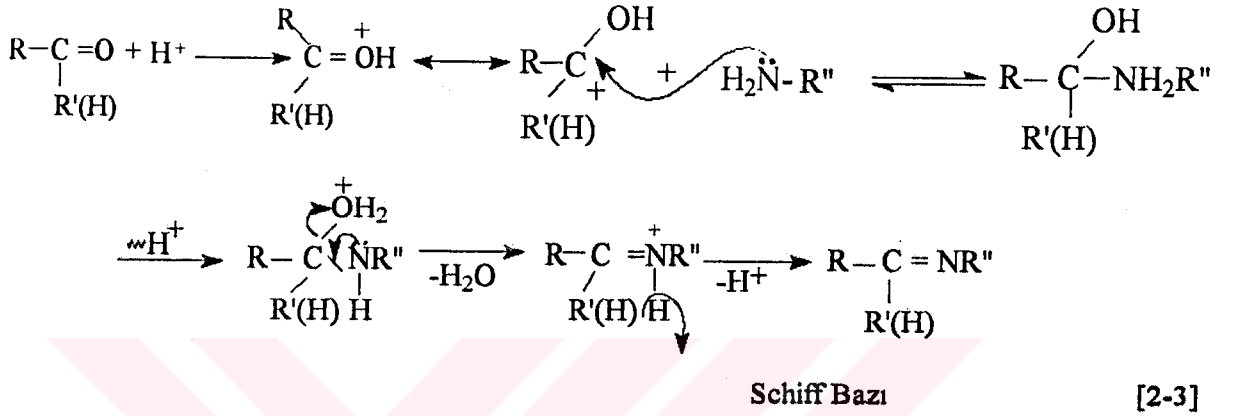


Schiff bazları genelde kristal katılardır. Ancak aromatik olmayan aminlerden oluşan Schiff bazları yağ olabildiği için bazen bozunmadan destillenebilirler. Zayıf bazik özelliğine sahip olan Schiff bazları kuvvetli asitlerle çözünebilir, fakat tuz oluşturma özellikleri düşüktür. Bununla birlikte su, alkol, aromatik aminler ve fenollerle tepkime verebilirler, Schiff bazları genel olarak renksiz bileşikler olmalarına rağmen, azometin ($>C=N$) grubunun kromofor bir grup olması nedeniyle, görünür bölge dışında bir absorpsiyon verirler. Molekülde $-OH$, $-NH_2$, $-NR_2$, $-SO_3H$ gibi oksokromik gruplar bulunduğunda renk şiddetinde artış gözlenir(1).

Schiff bazı oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayrılma) tepkimesidir.



Kondenzasyon tepkimesinde aldehit veya ketonların, Schiff bazlarına dönüşmesi doğrudan olmayıp iki kademede (basamakta) meydana gelmektedir. İlk kademede hidroksil (alkil veya aril) amin oluşur, oluşan hidroksil amin eşdeğer miktarda su kaybederek Schiff bazına dönüşür. Tepkime asit veya baz katalizorlüğünde gerçekleşir (1,5)

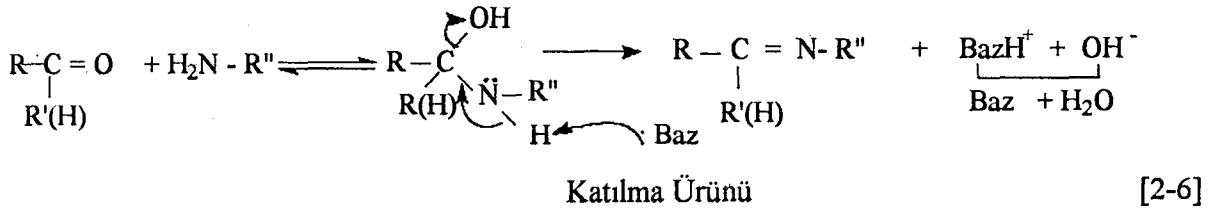


Asitli ortamda Schiff bazlarının oluşmasında su kolay ayrılabilirdiği için tepkimeyi belirleyen basamak katılmanın olduğu basamaktır. Bu kondenzasyon tepkimesinin hızının, pH'ya duyarlı oluşu, ortamdaki asit protonunun karbonil grubu oksijenine bağlanarak elektron yoğunluğunu azaltmasından kaynaklanır. Tepkimedeki nükleofil amin grubunun karbonil grubuna saldırmasından dolayı asitliğin artması, tepkime hızının artmasına neden olur. Ancak asit fazlalığında [2-5] tepkimesi gereğince primer aminin nükleofil özelliği azalacağından kondenzasyon tepkimesi gerçekleşmez.



Bundan dolayı asidik ortamda kondenzasyon tepkimesinin hızı $\text{>C}=\text{O}^+\text{H}$ ve $\text{H}_2\text{N}-\text{R}''$ nin derişimlerine bağlıdır. Buna göre asidik ortamda Schiff bazının en hızlı oluştuğu pH, $\text{>C}=\text{O}^+\text{H}$ ve $\text{H}_2\text{N}-\text{R}''$ derişimlerinin en fazla olduğu pH'dır. Yapılan araştırmalar en uygun pH'nın 3-5 arası olduğunu göstermiştir(5,6)

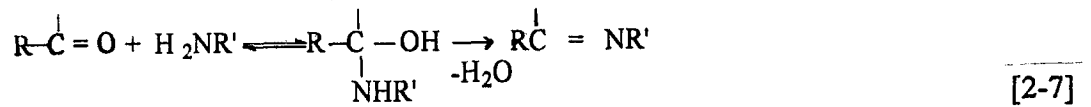
Baz katalizörlüğünde Schiff bazı oluşumu ise, aşağıda verilen mekanizmaya göre gerçekleşir[2-6]. Bazik ortamda Schiff bazı oluşum tepkimesini belirleyen kademe katılmanın olduğu basamak değil, dehidratasyon basamağıdır (5)



2.1.2. Schiff Bazlarının Sentezi

2.1.2.a. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden;

Aldehit veya ketonların eşdeğer miktarı kadar primer aminlerle çözücü ortamında yada çözücü kullanmadan sıcakta veya soğukta etkileştirilmesi sonucu sentezlenebilir. Genelde ketonlar aldehitlere göre daha yavaş tepkimeye girdiklerinden ısıtma anında çinko klorür (ZnCl_2), yada toryumdioksit, (ThO_2) gibi ısıtılmış bir katalizör üzerinden buhar fazındaki reaktanların geçirilmesiyle tepkime gerçekleştirilir.

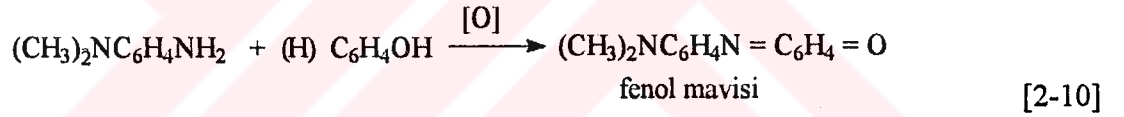
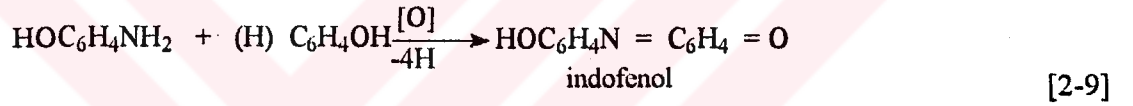
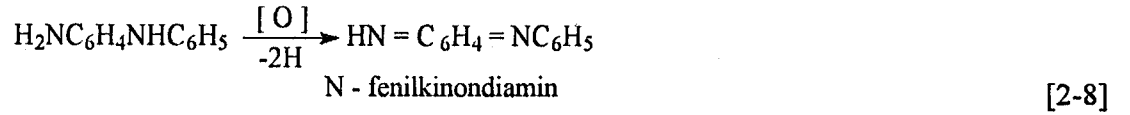


Aldehit ile primer amin etkileştirildiğinde ilk adımda bir hidroksilamin daha sonra suyun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Genelde hidroksilamin oluşmadan su kaybı kendiliğinden meydana gelir. Schiff bazlarının sentezinde aminin fazlası kullanıldığında, alkiliden-bisamin ($\text{R}_2\text{C}(\text{NHR}'')_2$) oluşumuna yol açar. Oluşan bisamin kararlı olmadığından amini kaybederek veya aldehit saldırısı ile Schiff bazına dönüşür(1).

2.1.2.b. Dehidrojenasyon (oksidasyon) yöntemlerinden;

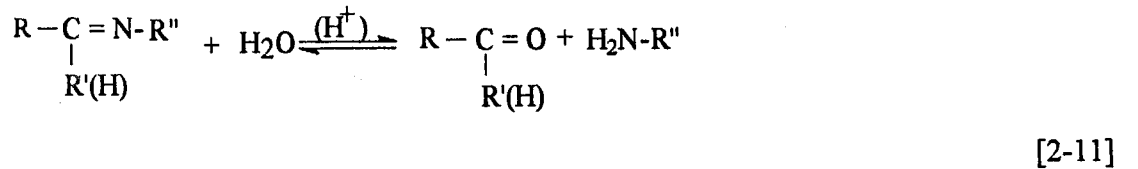
1) RCHNHR" tipi aminlerin oksidasyonunda iki hidrojen atomunun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Oksitleyici olarak kromik asit, peroksidisülfat veya permanganatın asetonadaki çözeltisi kullanılır. Bu yöntem asidik ortamda Schiff bazlarının hidroliziyle oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde faydalıdır.

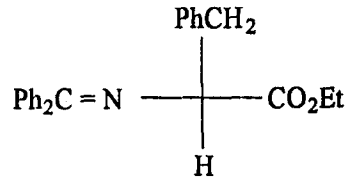
2) İndofenoller gibi kinonoid sistemleri içeren kinoniminlerin oluşmasını sağlayan oksitleyici reaktifler, kurşundioksit veya sodyumhipokloritlerdir (1).



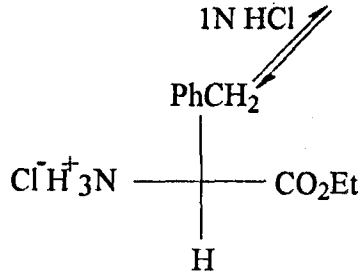
2.1.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Tepkimeleri

Schiff bazları kuvvetli asitli ortamda su ile ısıtıldığı zaman karşılık gelen başlangıç ürünlerine (karbonil bileşiği ve aminler) dönüşür, ancak sulu bazik ortamda hidroliz olmazlar (1,7).

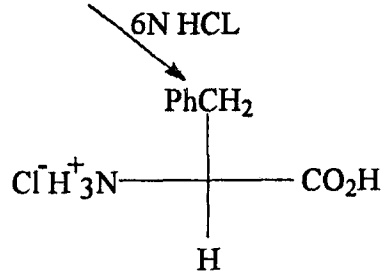




N - (difenilmetilen) -L- fenilalanin etil esteri



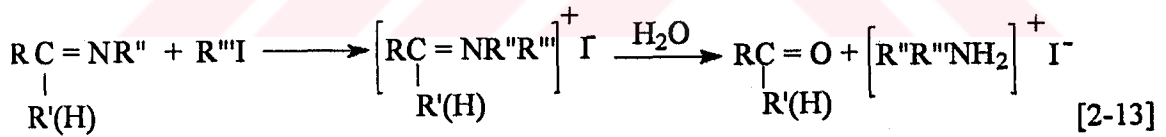
L-fenilaleninetilester hidroklorür



L-fenilalaninhidroklorür

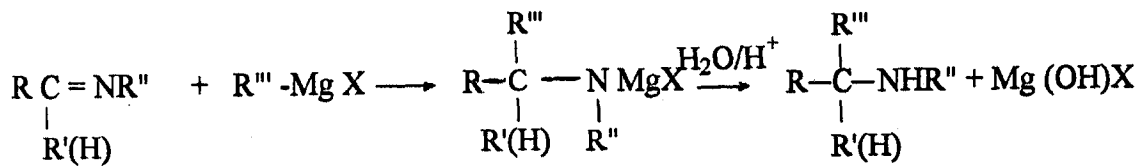
[2-12]

Schiff bazları alkil halojenürler ve metil sülfatlar gibi alkilleme reaktifleriyle etkileştirildiğinde kuarterner tuzlarını oluştururlar. Oluşan bu tuzun hidrolizi ile sekonder aminler meydana gelir(1).



[2-13]

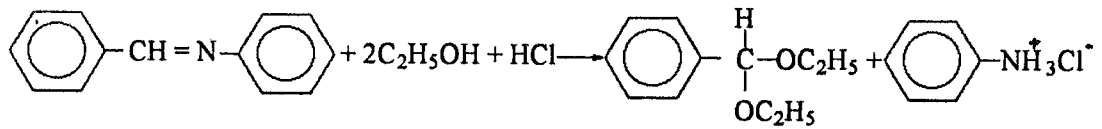
Schiff bazları alkil halojenürler yerine susuz eter içerisinde argon veya azot atmosferinde Grignard reaktifi ile etkileştirilirse karşılık gelen sekonder aminler oluşur(1).



Sekonder amin

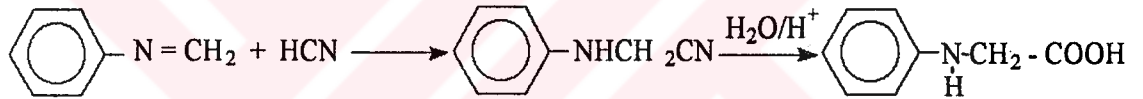
[2-14]

Schiff bazları asidik ortamda kuru alkoller ile etkileştirildiğinde karşılık gelen asetal türevleri oluşmaktadır(1).



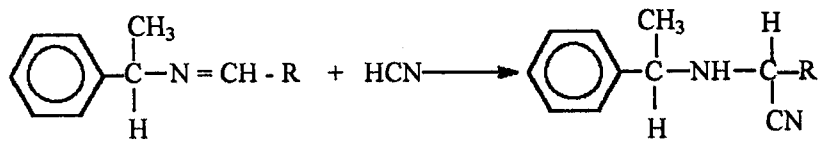
[2-15]

Schiff bazlarına hidrojen siyanür katılması ile karşılık gelen nitril (siyano) türevleri, bunlarında hidroliziyle α - amino asitler meydana gelir(1).

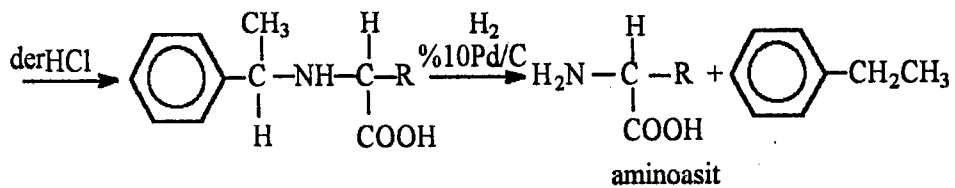


[2-16]

Eğer optikçe aktif Schiff bazlarına hidrojen siyanür katılacak olursa karşılık gelen optikçe aktif α - amino asitler sentezlenebilir(8,9).



aminonitril

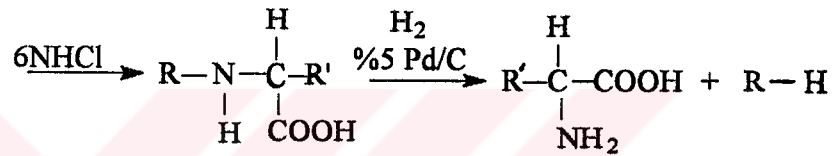
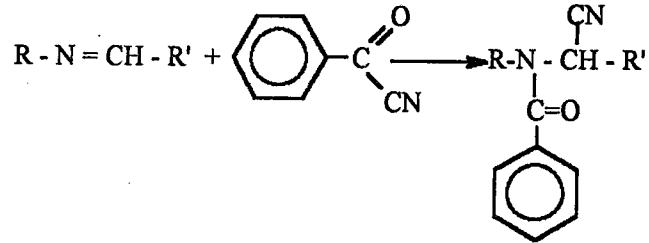


aminoasit

[2-17]

N-Sübsitüeaminoasit

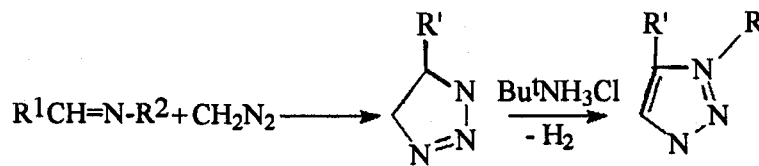
Hidrojen siyanür yerine benzoil siyanür katılması ile yine karşılık gelen α - amino asitler sentezlenebilir(10).



α -aminoasit

[2-18]

Schiff bazlarına dioksan-su karışımında nikel dioksit (NiO_2) katalizörü yanında diazometan katılması ile karşılık gelen 1,2,3- triazolinler meydana gelir(11). 1,2,3- triazolin tü-

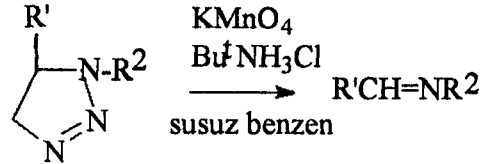


1H - 1,2,3-Triazol

[2-19]

revleri tert-butilamonyumklorür ve potasyum permanganatın benzen- su karışımında yaklaşık 4 saat reflux edilirse 1H-1,2,3-triazollere dönüşür. Eğer 1,2,3-triazolin tert-butilamonyumklorür ve potasyum permanganat ile susuz benzende bir saat reflux edilirse 1,2,3- tirazolin, imin oluşturmak üzere bozunur[2-20]. Potasyum permanganat yüksek sıcaklıkta sulu benzen ortamında triazolinin indirgenmesine rol alan bir katalizördür. Susuz benzende ise tert-

butilamonyum klorür ile potasyum permanganat tert-butilamonyum permanganat katalizörünü oluşturarak triazolini, imine dönüştürür (11).



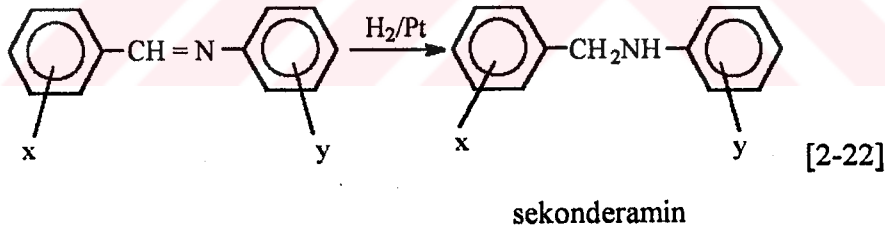
[2-20]

Schiff bazlarına sodyum bisülfite katılması[2-21] ile karşılık gelen katılma ürünleri oluşur (1).

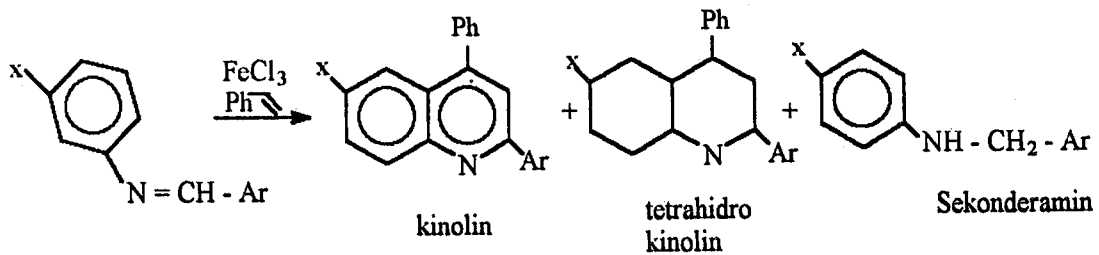


[2-21]

Schiff bazları platin katalizörlüğünde indirgendiğinde karşılık gelen sekonder aminler meydana gelir (12).

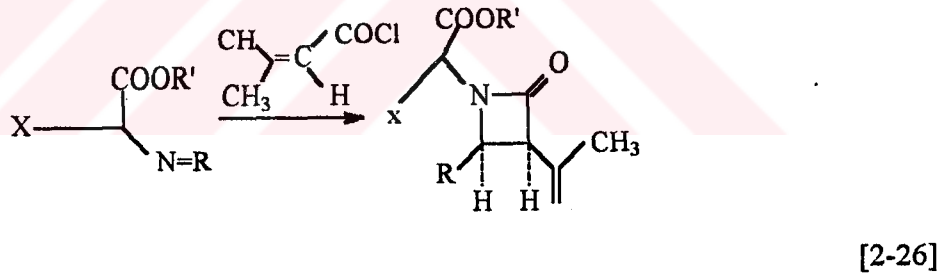
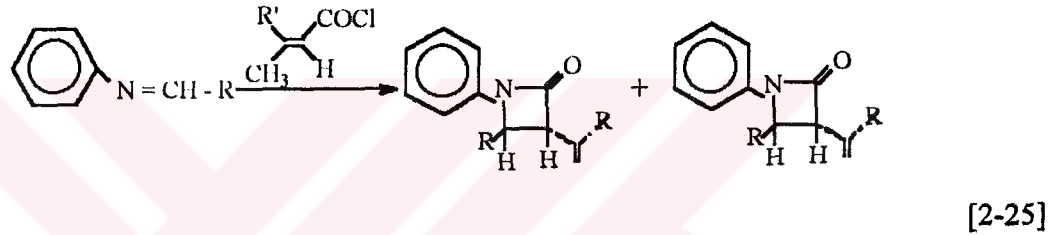
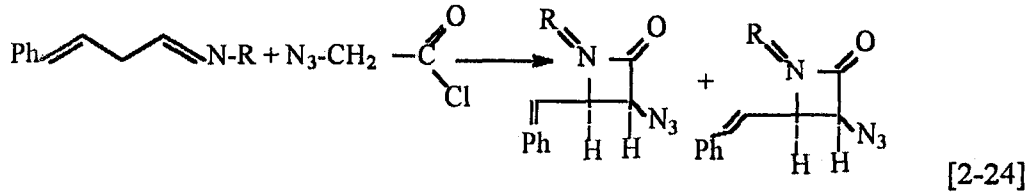


Aromatik Schiff bazları ile fenilasetilen veya sitiren demir(III) klorürün asetonitrildeki çözeltisi ile muamele edildiğinde karşılık gelen kinolin türevleri, kinolinlerin tetrahidro türevleri ve sekonder aminler oluşur, eğer stokiyometrik oranda çalışılırsa sadece kinolin meydana gelir(13).

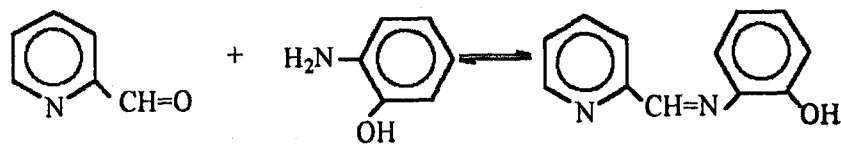


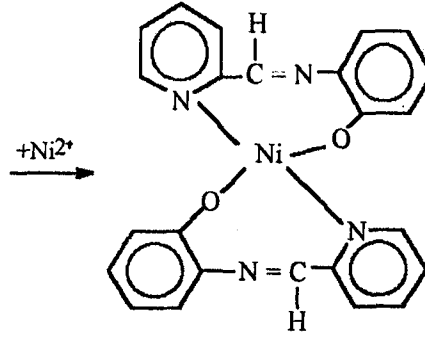
[2-23]

Schiff bazlarının -23°C deki kuru diklormetandaki trietilamin içeren çözeltisine azidoasetilklorür eklendiğinde karşılık gelen [2-24] β -laktamlar oluşur(14). Azidoasetilklorür yerine krotonilklorür veya türevleri [2-25] kullanılabilir. β -laktamların sentezlenebilmesine [2-26] imkan veren bir başka reaktif de aminoasit ester Schiff bazlarıdır(15).



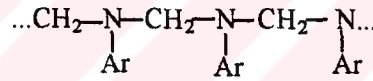
Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu kompleks bileşiklerinin çoğu boyarmadde özelliği göstermektedir. Örneğin, 2-pridinkarbaldehit ve 2-hidroksi anilinden meydana gelen 2-(2-pridilmetilenamino)fenol'ün Ni^{2+} ve Cr^{3+} ile oluşturduğu kompleksler boyarmadde özelliği gösteren bileşiklerdir(16,17).



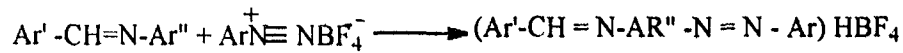


[2-27]

Düşük molekül ağırlıklı aldehytler ile (özellikle formaldehit) R_3CNH_2 tipinde olmayan aminlerden meydana gelen Schiff bazları kendiliğinden polimerleşebilirler. R_3CNH_2 ve belli aldehytlerden yapılan Schiff bazları kararlı monomerler olarak izole edilebilirler. Polimerleşme asit veya radikal ortamda gerçekleşir oluşan polimer lineer yapı gösterir(1).



Schiff bazlarına diazonyumtetrafloroborat tuzlarının kenetlenmesi ile karşılık gelen azo - azometin boyarmaddeleri oluşur(3,18)



[2-18]

2.2. Diazonyumtetrafloroborat Tuzları

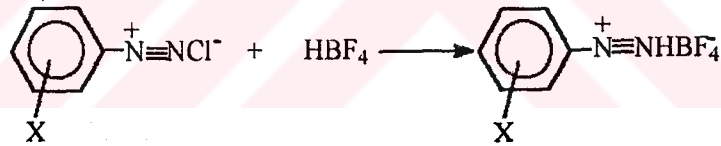
2.2.1. Diazonyumtetrafloroborat Tuzlarının Sentezi

Zayıf bazik özellik gösteren sübsitüe anilinlerin (örneğin Schiff bazları) organik çözücülerde iyi çözünmesi ve nitrit tuzlarının yeteri kadar çözünmemesi nedeniyle organik çözücülerde diazolama reaktiflerine ihtiyaç duyulur. İlk kez Griess, diazolama reaktifi olarak azot oksit gazlarını etilalkoldeki pikramik asit çözeltisinden geçirerek diazonyum tuzunu katı olarak izole etmiş ve alkil nitritlerle de katı tuzların sentezlenebileceğini göstermiştir (19). Nitrozolama reaktifi olarak nitrit asidinin etil ve amilnitrit gibi esterleri kullanılarak alkol, asetik

asit, kloroform, dioksan, tetrahidrofuran ve aseton gibi çözücülerde diazolama gerçekleştirilebilir (19,20).



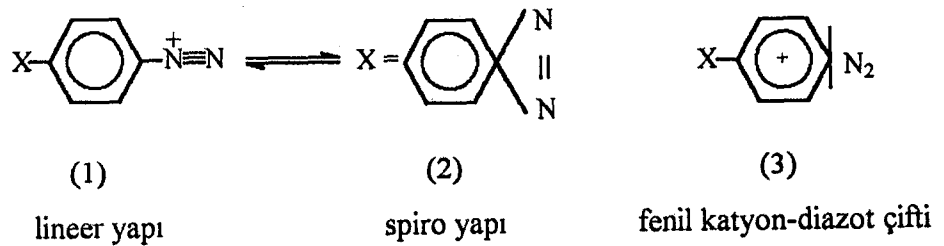
Piridin, pikolin, lutidin ve kinolin gibi heterosiklik bazların içinde sübsitüe anilinlerin çözülmesiyle elde edilen çözeltiler, nitrozil sülfirik asidin etkisiyle diazolanabilirler. Bu yöntem özellikle elektronegatif sübsitüentlerden yoksun olan sübsitüe anilinler için uygundur. Diğer bir diazolama reaktifi olarak bortriflorür ve azot oksit karışımından elde edilen kompleks kuvvetli $(\text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{NO}_2^+)^+\text{NO}^-$ bir diazolama reaktifi olup, kuru kloroform içindeki çözeltisine, sübsitüe anilin eklenmesiyle yüksek verimle diazonyumtetrafloroborat tuzu elde edilir (19). Bir başka yöntem ise, sübsitüe anilinlerden elde edilen diazonyumklorür çözeltisi tetrafloroborik asit (HBF_4), sodyumtetrafloroborat (NaBF_4) çözeltisi ile muamele edildiğinde benzendiazyum-tetrafloroborat tuzu katı olarak hazırlanabilir (20,21).



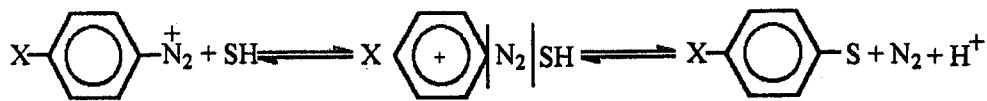
[2-30]

2.2.2. Diazonyumtetrafloroborat Tuzlarının Yapısı

Yapılan çalışmalar benzendiazyum tuzlarının lineer , spiro ve fenil katyon-diazot çifti olmak üzere üç yapıda olabileceğini göstermişlerdir.



Benzendiazonyum iyonunun Valens tautomerisine göre spiro yapısının olabileceği ileri sürülmüş ve $X=OCH_3$ gibi o-, p- yönlendirici olması halinde spiro yapısı lineer yapıya oranla daha çok oluşurken $X=NO_2$ gibi m- yönlendiricisi olursa bu oranın azaldığı deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Swain ve arkadaşları kütle spektroskopisi tekniğini kullanarak benzendiazonyumtetrafloroborat tuzunun kenetlenmesinden sonra, %1 lik H_2SO_4 içerisindeki benzendiazonyum iyonunun %79'unun hidroliz olduğunda, %1,6 oranında azotun oluştuğunu göstermişler ve ara ürün olarak spiro yapısından çok fenil katyon-diazot çifti olduğunu teklif etmişlerdir. Zolinger ve arkadaşları trifloroetanol gibi nükleofilik gücü zayıf çözücülerin kullanılmasıyla azot oluşumunun, daha önceki çalışmalara göre %37 oranında arttığını göstermişlerdir. Hegorty ise işaretli bir azot izotopu kullanarak ^{15}N -NMR spektroskopisi tekniği ile çözücü ortamında benzendiazonyum iyonlarının yeniden düzenleme geçirmediğini belirtmiştir. Anderson ve arkadaşları da $X:OCH_3$, NO_2 ve SO_2OH olan üç farklı benzendiazonyumtetrafloroborat tuzlarını asetonitril çözeltisinde bir gece oda sıcaklığında bekletmişler fakat hiçbir değişiklik meydana gelmediğini, metoksi türevinin asetonitril çözeltisi içerisinde $0^\circ C$ de 4 gün boyunca ^{15}N spektroskopisi ile inceleyerek benzendiazonyum iyonun zamana bağlı olarak çok az bozunduğunu göstermişlerdir. X -ışınları çalışmalarından benzendiazonyum iyonunun katı durumda lineer şeklinde olduğu bilinmektedir. Ayrıca molekül orbital teorisi hesaplamaları spiro yapısının yüksek enerjili olduğu fikrinden hareketle Anderson ve arkadaşları dediazotizasyon süresince azot kaybetme ile ya da azot ekleyen reaktantlarla dengede olan bir kompleks yapısının olduğunu ileri sürmüşlerdir. Zolinger'de ayrı bir çalışmada bunun bir denge reaksiyonu olduğunu desteklemiştir(22).



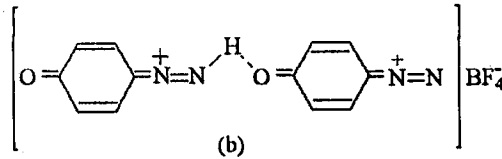
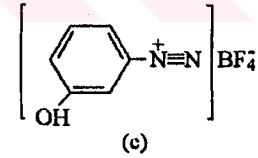
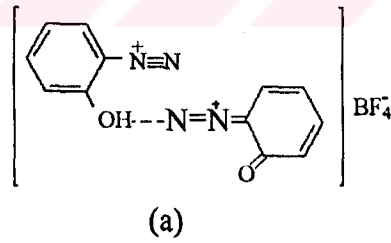
[2-31]

SH: Çözücü (su veya trifloroetanol)

2.2.3. Diazonyumtetrafloroborat Tuzlarının Özellikleri:

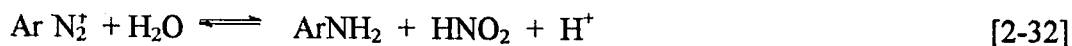
Diazonyumtetrafloroborat tuzları suda çözünmeyen katı bileşiklerdir. Örneğin benzen-diazonyumtetrafloroborat beyaz, en: 100°C, 4-nitrobenzendiazonyumtetrafloroborat tuzu sarı, en: 154°C, 4-metoksibenzendiazonyumtetrafloroborat tuzu açık yeşil, en: 142-143 °C (bozunma sıc.), 4-klorbenzendiazonyumtetrafloroborat tuzu ise kirli beyaz erime ve bozunma sıcaklığı 139°C 'dir (21).

Aminofenollerden diazonyumtetrafloroborat tuzlarının hazırlanması için yapılan çalışmalar *o*-, *m*-, ve *p*- izomerlerinin farklı özelliklere sahip olduğunu göstermişlerdir. *m*-Hidroksi-anilin, (*m*-aminofenol) *m*-hidroksibenzendiazonyum tetrafloroborat tuzu verirken *o*- ve *p*-izomerleri kompleks vererek çözünürler. Bu üç izomerin yapıları aşağıda verilmiş (a,b,c) olup bunların yapıları *m*-izomerinin rezonansı gereği farklı özelliğe sahiptir. Bununla birlikte benzendiazonyum tuzları ve bu tuzlarının kararlılıkları farklılık gösterirler. *m*-aminofenolden oluşan diazonyum tuzu bir gün içinde bozunmaya başlarken kompleksler daha uzun süre bozunmadan kalabilirler. *o*-Aminofenolden oluşan kompleks ise ondört gün bozunmadan saklanabilirken, *p*- amino-fenolden oluşan kompleks altı ay sonra değişme göstermeye başlar (19).

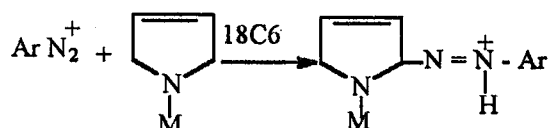


2.2.4. Diazonyumtetrafloroborat Tuzlarının Kimsayal Tepkimeleri

Diazonyumtetrafloroborat tuzları asidik çözeltilerde pH=7,3'e yükseldiğinde amin ile diazonyum iyonu arasındaki tepkime sonucu triazen oluşur[2-32; 2-33]. Bundan dolayı diazonyumtetrafloroborat tuzları yüksek pH'ya karşı reaktiftirler(22).

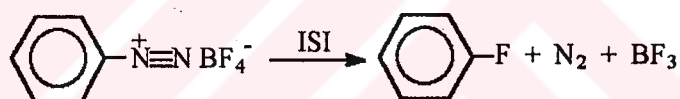


Benzendiazonyum tuzları, alkilamonyum iyonları, polietilen glikol ve 18-Crown-6 ile hidrofobik çözücülerde kompleksleşebilirler (22).



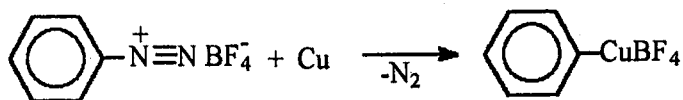
[2-34]

Kuru diazonyumtetrafloroborat tuzları ısıtıldığında bozunur ve diazonyum grubu florürle yer değiştirerek flor benzenleri meydana getirirler(22).



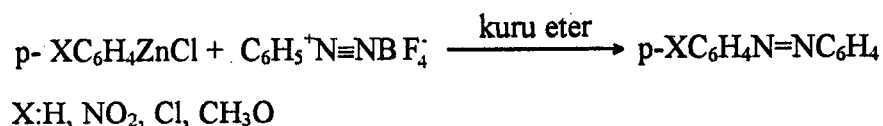
[2-35]

Bu bileşiklerin indirgenmesinde katalizör olarak metaller kullanılır ve tepkime sonunda karşılık gelen metal türevleri elde edilir (19,20, 23).



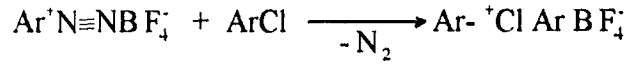
[2-36]

Diazyumtetrafloroborat tuzları organometalik bileşiklerle de tepkime verebilirler. Organometalik bileşiklerin diazyumtetrafloroborat tuzlarıyla etkileşmesi sonucunda arilazo alkanlar sentezlenir (21,24).



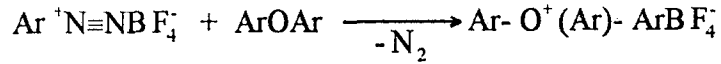
[2-37]

Arildiazonyumtetrafloroborat bileşikleri klor, brom gibi halojen bulunduran aromatik bileşiklerle etkileştiğinde; diazonyum tuzu azot gazı çıkışıyla bozunarak karşılık gelen difenilkloronyum, difenilbromonyum gibi aronyum katyonları meydana gelir(23)



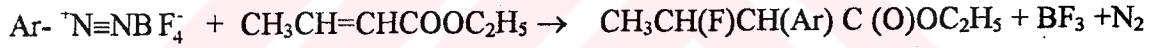
[2-38]

Diazonyumtetrafloroborat tuzları eterler ile etkileştirildiğinde karşılık gelen oksonyum türevleri oluşur(23)



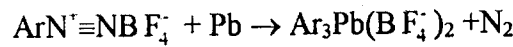
[2-39]

Diazonyumtetrafloroborat tuzları karbon karbon çift bağı içeren bileşikler ile tepkime verebilirler (23)

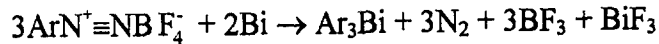


[2-40]

Arildiazonyumtetrafloroborat tuzları kurşun (19) ve bizmut (23) gibi metaller ile organometalik türevler oluşur

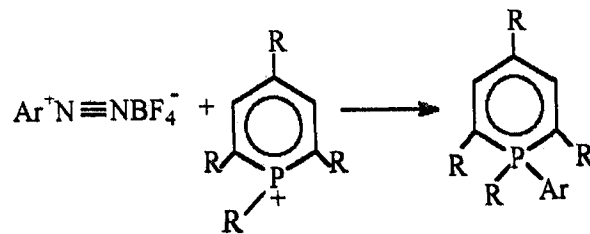


[2-41]



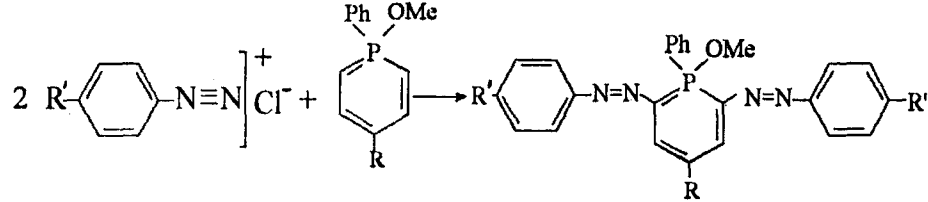
[2-42]

Diazonyum tetrafloroborat tuzları fosfor içeren aromatik bileşikler ile tepkime verebilirler (19).



[2-43]

Benzendiazonyum tetrafloroborat tuzları metanol benzen karışımında 1-metoksi -1-fenil , p^v-fosforinlere kenetlenmesi ile karşılık gelen diazo bileşiği oluşur(25)



R: Sikloheksil, fenil ,tert-butil

R': H, metil, Cl, metoksi

[2-44]

2.3. Azo - azometin Boyarmaddeleri

2.3.1. Boyarmaddeler ve Tarihi Gelişimi

Tekstil, kağıt, plastik, deri, kozmetik, mürekkep ve besin endüstrisi gibi çeşitli alanlarda maddelerin çekiciliğini artırmak ve göze hoş gelmelerini sağlamak için cisimlerin renklendirilmelerinde kullanılan bileşiklere genel olarak boyarmadde denir. Boyarmaddeler ile renklendirilen ürün boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal olarak etkileşerek yüzeyi yapı bakımından değişmektedir. Renklendirilen yüzey, kazıma, silme, yakma gibi fiziksel işlemler ile tekrar renksiz şekline dönüştürülemez. Boyalar ise, özellikle inorganik pigmentlerin kuruyan yağlar veya uçucu çözücüler içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıyla hazırlanmakta olup, bu karışımların bir yüzeye sürülmesi durumunda yağların kuruması veya uçucu çözücülerin buharlaşıp uçmasıyla, yüzey oldukça kalın bir tabaka ile kaplanıp boya maddesi ile kimyasal olarak etkileşmez. Bu temel özelliklerden dolayı boyarmaddeler, boyalardan ayrılmaktadırlar (26,27).

Boyarmaddeler genellikle organik bileşiklerden sentezlenmiş olup, yapılarında bulundukları azo gruplarına (indigo, antrakınon, triaril-metan, metin, fitalosiyanin, azometin gibi), uygulama yöntemlerine (direk, asidik, bazik, mordan, küpe ve reaktif boyarmaddeler gibi) ve suda çözünen-çözünmeyen boyarmaddeler olarak çeşitli sınıflara ayrılabilirler(26,27,28).

Tekstil endüstrisi için gerekli boyarmadde de bulunması gereken özellikler kullanım amacına göre değişmektedir. Örneğin tekstil ürünlerinin renginin kullanıma karşı haslığının (dayanıklılığının), şiddetli güneş ışığının etkisinde kalacak olan perdelerin ve dış giyim eşyasının

ışık haslığının; tente, şezlong ve şemsiyeler için yağmur suyu haslığının; kazak ve hırka gibi yün örgü materyalin yıkama haslığının; iç çamaşırları, mendiller, yemek ve yatak takımlarının, sabunlu suyla kaynatma, sürtünme, ter ve klor haslıklarının yüksek olması istenir. Döşemelik, mantoluk ve takım elbiselik kumaşlarda ise yıkama haslığı önemli olmayıp kuru temizleme haslığı çok önemlidir. Besin endüstrisinde ise boyarmaddelerin üretimi sırasında saflık standartlarının belirlenmesi, üretim ve saflandırılmalarında özel önlemlerin alınması, ayrıca klinik, tıbbi, fizyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal deneylere tabi tutulması gerekmektedir (29,30).

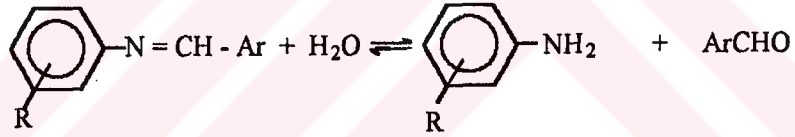
Doğal boyarmaddelerin tarihi, MÖ 2500 yıllarında Mısırdaki kumaşların indigo ile boyanmasına kadar uzanmaktadır. Doğal boyarmaddeler genellikle, bitkilerin kök, gövde kabuğu, tohum ve meyvelerinden, hayvanların deri ve salgı bezleri ile mikroorganizmalardan (maya bakterileri gibi) basit kimyasal işlemler sonucu elde edilmiştir. Bitkisel doğal boyarmaddelerin en önemlileri arasında kök boyası (*Rubia tinctorum*) köklerinden elde edilen ve Türk kırmızısı adı verilen kırmızı renkli bir alizarin boyası ile Çivit otundan (*Isatis tinctoria*) elde edilen çivit mavisi olarak da bilinen mavi renkli indigo boyarmaddesi sayılabilir. Bunlarla birlikte Muhabbet çiçeği (*Reseda luteola*)'nden elde edilen luteolin, Safran (*Crocus*) çiçeğinden ve Çehri (*Rhamnus petiolaris*) meyvelerinden sarı renkli bir boyarmadde elde edilmiştir. Ayrıca Baktam ağacı ekstraktı (*Haematoxylon campechionum*) ipeği lacivert rengine boyayan bir boyarmadde bulundurmaktadır. Hayvansal doğal boyarmaddelerin en önemlisi de Kermes (*Coccus ilicis*) böceğinden elde edilen ve son derece pahalı olan kermestik asit adlı bir alizarin türevi boyarmaddedir. Ayrıca kabuklu deniz hayvanlarından (*Purpura* ve *Murex*) erguan veya mor renk veren bir indigo türevi bulunmaktadır (26,28,30,31,32).

Sentetik boyarmaddelerin eldesi için ilk çalışma Woulfe'nin sentezlediği pikrik asidi, ipek boyamasında kullanmasıyla başlamıştır. Perkin'in 1856 yılında kinin elde etmek için çalışmalar yaparken, toluidin içeren anilinden mauvein elde etmesi ve bu maddenin teknik öneme sahip olması nedeniyle endüstriyel üretime geçilmesi, sentetik boyarmaddelerin başlangıç tarihi olarak kabul edilmiştir. 1858 yılında Peter Griess aromatik diazo bileşiklerini, 1864 yılında ise diazonyum tuzlarını sentezleyerek azoboyarmaddelerini elde etmiştir. 1880 yılında tekstil ürünleri üzerinde azoboyar maddesi oluşturma yöntemi geliştirilmeye başlanmış olup, pamuklu tekstil ürünleri önce bazik naftol çözeltisiyle muamele edilmiş sonra anilin, toluidin, naftil amin ve aminoozabenzenin diazonyum tuzu çözeltileriyle etkileşmesinden pamuklu tekstil ürünü üzerinde azo boyarmaddeleri meydana getirilmiştir. 1912 yılında ise

salisilik asit içeren azo boyarmaddelerinin daha sonraları 2, 2' -dihidroksi azo boyarmaddelerinin metal kompleksleri sentezlenmesi ile metal kompleks boyarmaddeler sınıfı geliştirilmiştir (26,27,28,33).

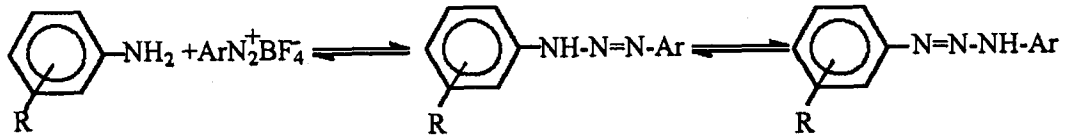
Azo -azometin boyarmaddeleri yeni bir boyarmadde sınıfı olup, ilk kez 1967 yılında Messmmer ve Sziman (3) naftimidazol türevlerinin sentezinde yeni bir yöntem olarak azo -anil boyarmaddelerini ara ürün olarak sentezleyip kullanmışlar ve Schiff bazlarına diazonyum tuzlarının kenetlenme tepkimesinin basit bir kenetlenme tepkimesi olmadığını belirtmişlerdir. Fishwick ve arkadaşları(18) bu kenetlenme tepkimesinin üç adımda gerçekleştiğini göstermişlerdir. Birinci adım, sistemdeki eser miktardaki su ile Schiff bazının hidrolizini içerir [2-45]. İkinci adımda serbest diazonyum iyonunun hızla N-kenetlenmesi sonucu karşılık gelen diazoamin oluşur[2-46]. Diazoaminin tekrar düzenlenmesi ile aminoazo boyası oluşur[2-47]. Üçüncü adımda ise aminoazobenzenin Schiff bazına nükleofil katılmasıyla kompleks meydana gelir. Tepkime asit katalizli olduğundan kompleks azo-anil tuzuna dönüşür[2-48]. Tepkimeler tüm adımlarda dengede olup azo-anil tuzu termodinamik açıdan en fazla oluşan üründür.

I.



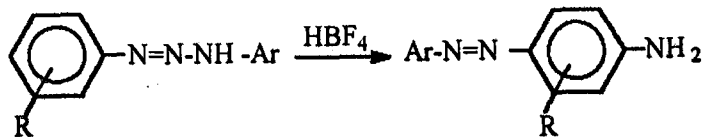
[2-45]

II.

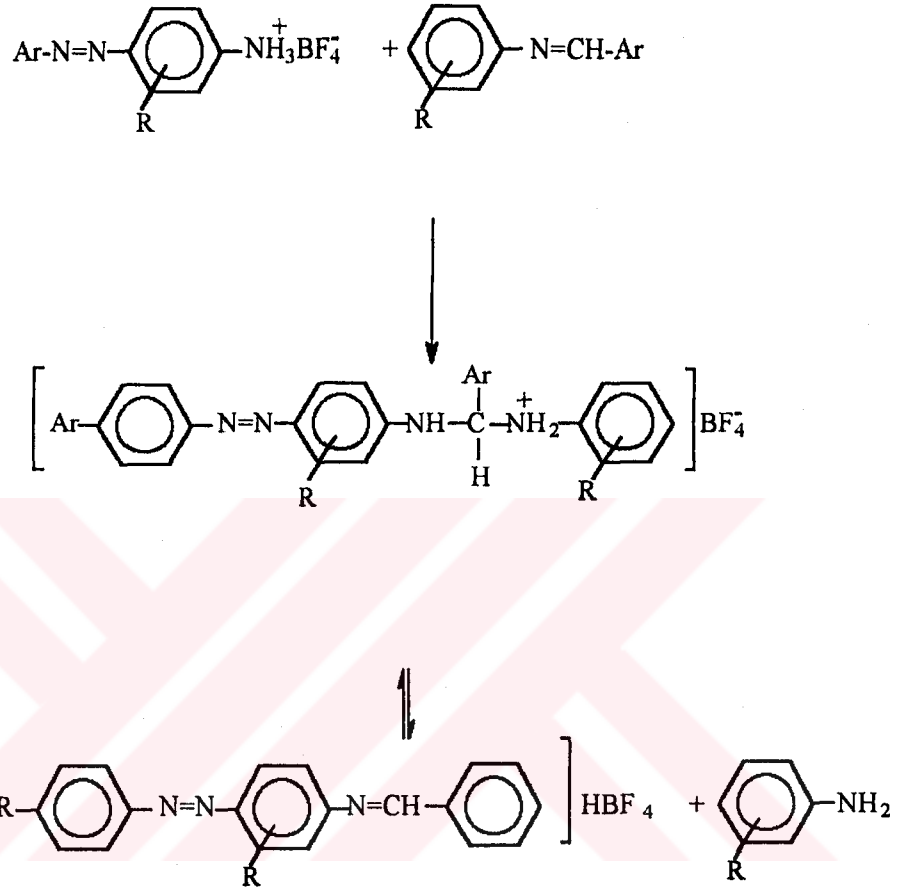


[2-46]

III.



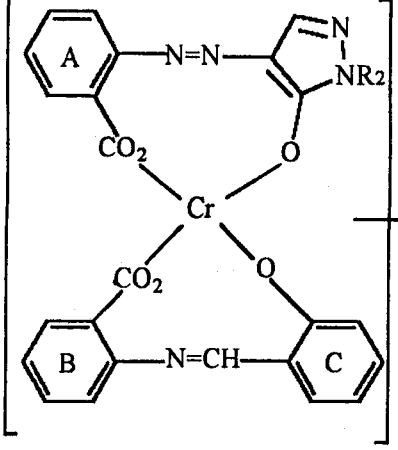
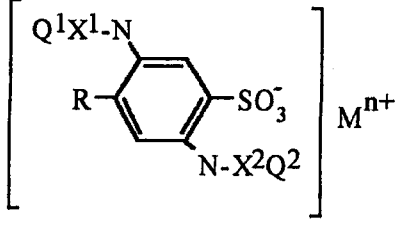
[2-47]

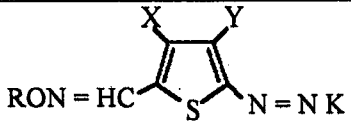


[2-48]

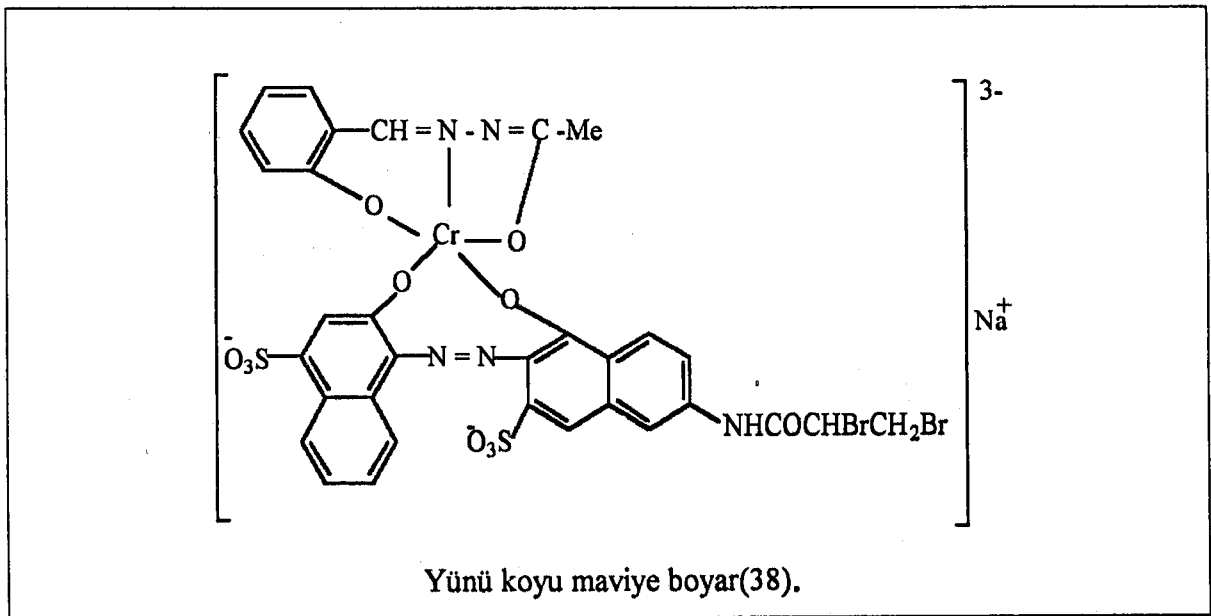
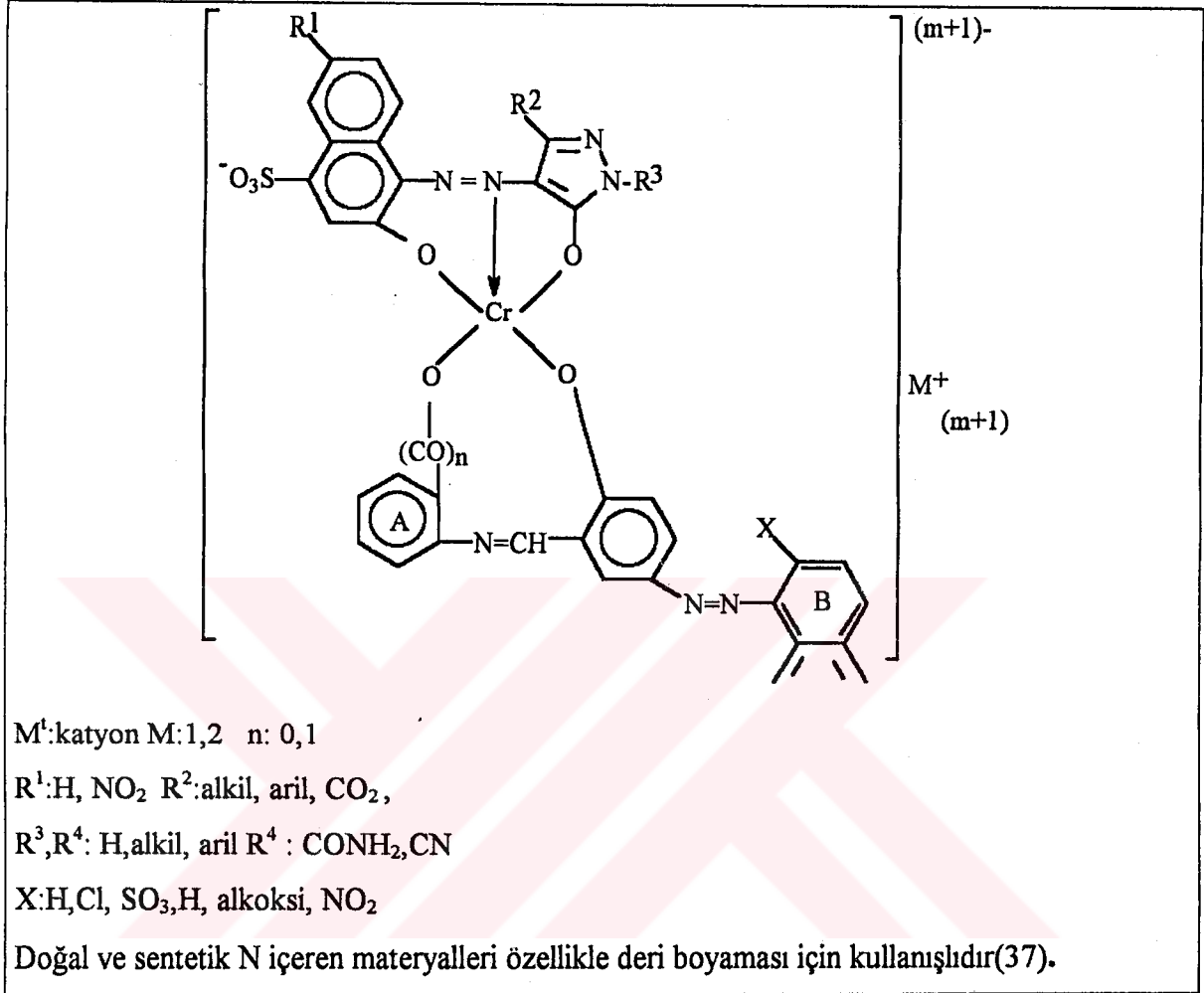
Günümüze kadar sentezlenmiş olan azo-azometin bileşikleri özellikle Cr^{3+} kompleks bileşiklerinin çoğu patent almıştır. Tekstil (özellikle yün, poliamid kumaşlarını boyamada), deri ve plastik gibi endüstriyel alanlarda kullanılmaya başlanan bu bileşiklerden 1975-1994 yılları arasında patent numarası alan bazı azo-azometin boyarmaddeler ve özellikleri Tablo 2.1 verilmiştir.

Tablo 2.1 Patent Numarası Alan Bazı Azo-azometin Boyarmaddeler.

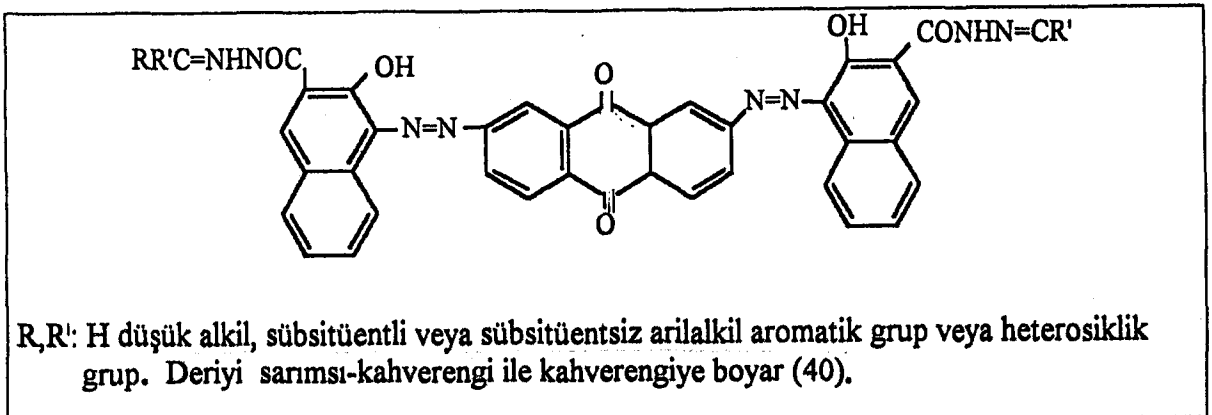
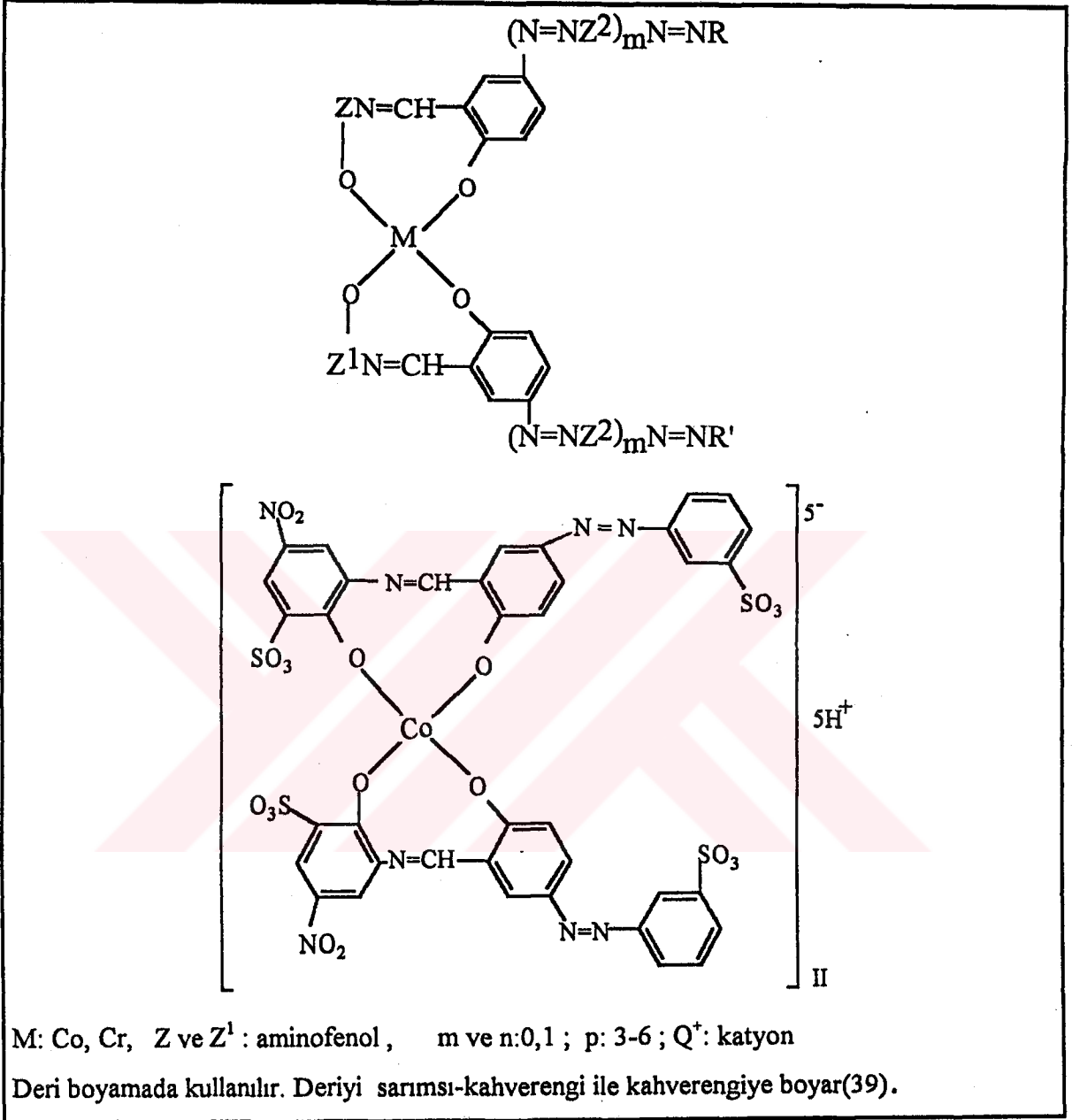
 $R^1 = \text{alkil, aril, alkoksikarbinol, aminokarbonil, CN}$ $R^2 = \text{H, alkil, aril, N=1,2}$ $Ka^+ : \text{Katyon}$ $A, B, C : \text{Sulfolanmış aril halkaları}$ $\text{Deri, yün ve poliamidi hızla sarıya boyar (34).}$	 $Q^1, Q^2 : \text{Organik bir grup (özellikle barbitürat)}$ $X^1, X^2 : \text{N, CH}$ $M : \text{Ca tuzu}$ $\text{Polivinil klorürü yeşilimsi sarıya boyar (35).}$
---	---

 $R : \text{sübsitüe olan veya olmayan } C_{1-12} \text{ alkil, } C_{3-6} \text{ alkenil, } C_{3-7} \text{ sikloalkil, fenil, } C_{7-12} \text{ arilalkil}$ $X : \text{H, halojen, hidroksi, } C_{1-8} \text{ alkoksi, } C_{3-7} \text{ sikloalkoksil, } C_{7-12} \text{ aralkoksi sübsitüe olan veya olmayan PhO, SH, sübsitüe olan veya olmayan } C_{1-8} \text{ alkiltiyo, } C_{3-7} \text{ siklo-alkiltiyo, } C_{7-12} \text{ arilalkiltiyo}$ $Y : \text{CN, NO}_2, \text{ gibi}$ $\text{Polyester boyama için kullanışlı (36).}$
--

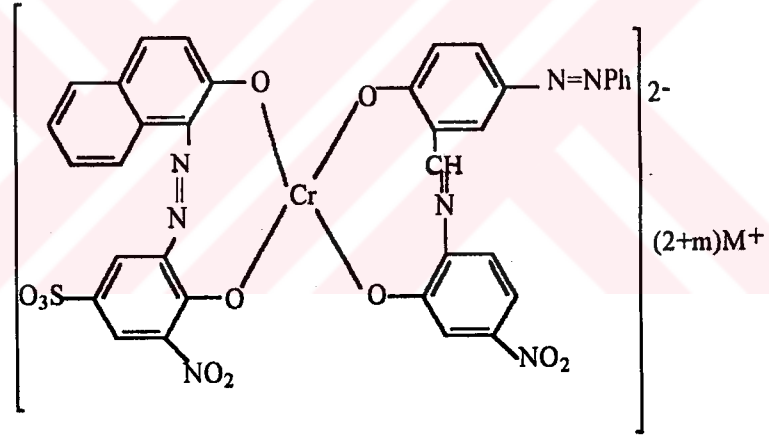
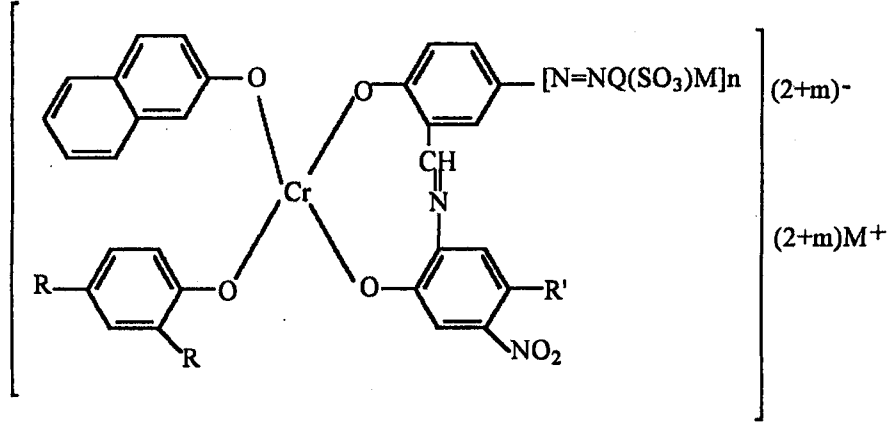
Tablo 2.1'in devamı



Tablo 2.1'in devamı



Tablo 2.1'in devamı



R: NO₂ diğer R: Sülfö

R': H, Cl veya CN

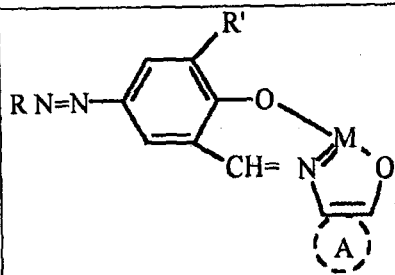
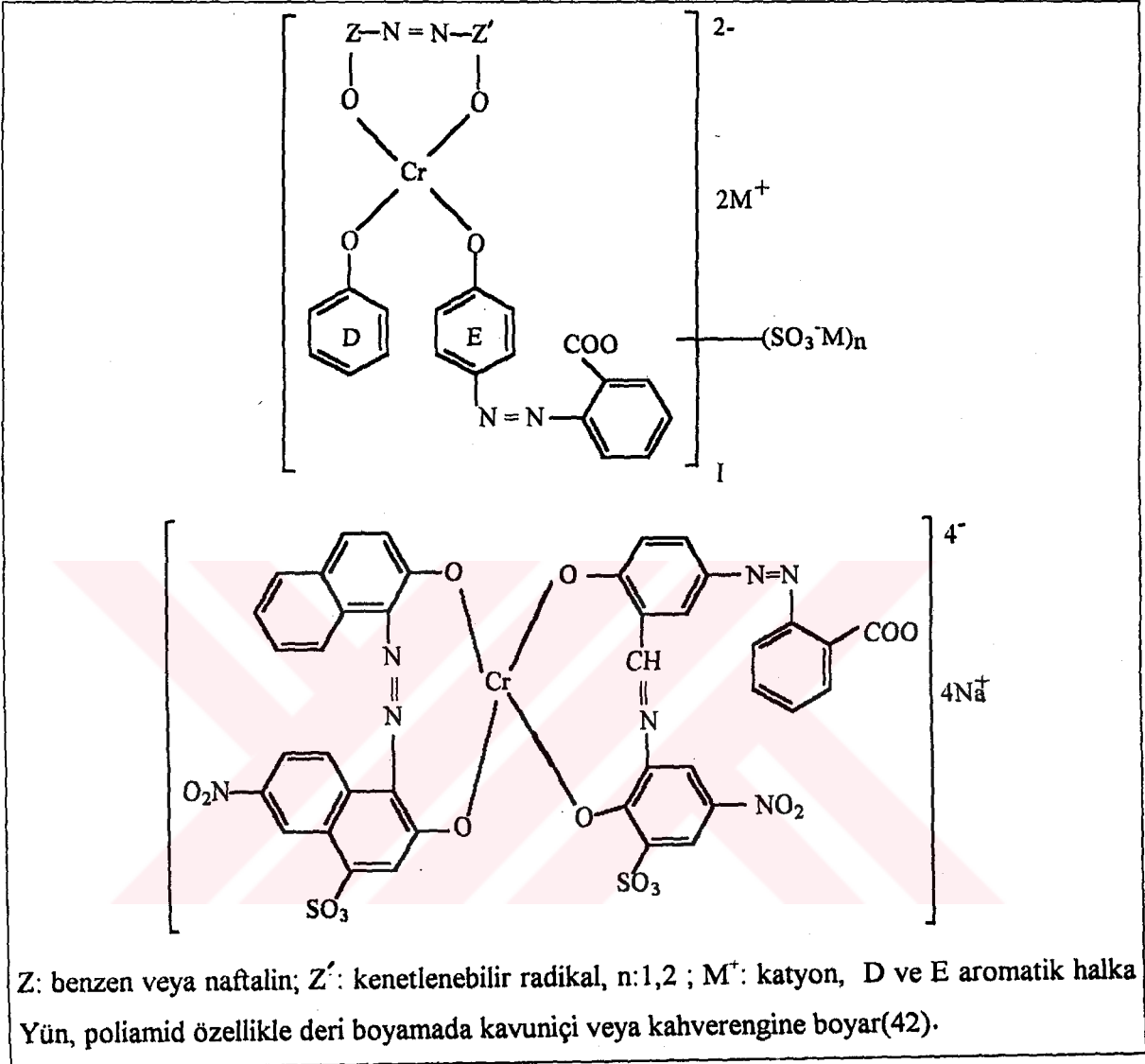
m: 0,1 veya 2 n:=0,1

M⁺: katyon

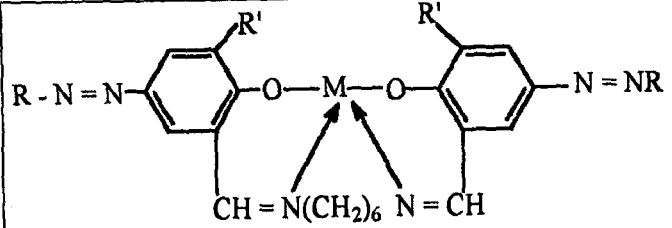
Q: uygun bir aromatik sübsitüent (azo grubuna göre karboksil ve NO₂ grubu olmayan)

Yünü, polamidi kahverengine boyar, özellikle deri boyamada kullanılır (41).

Tablo 2.1'in devamı

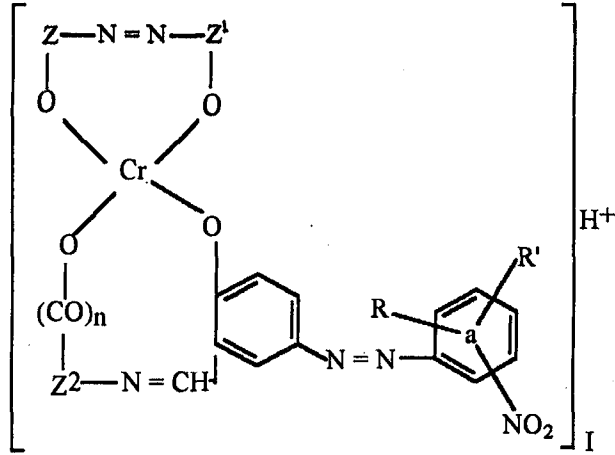


R: Aromatik grup R': H, halojen,
 NO₂, alkoksi, A: aromatik halka;
 M: Cu, Ni, Co, Zn, Mn; Melamin alkil
 kaplamalarda kullanılır(43).



R:aromotik grup ;R' : H, halojen, NO₂, alkoksi,
 M: Cu, Ni, Co, Zn, Mn,
 Melamin kaplamalarda kullanılır(44).

Tablo 2.1'in devamı



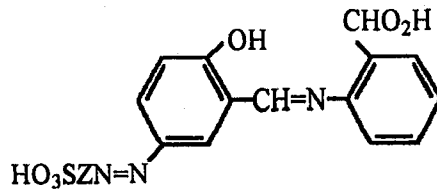
Z:visinal bivalent, benzen veya naftalin radikali ;

Z¹: 1 veya 2 naftolradikali ;

Z²: visinal bivalent benzen radikali

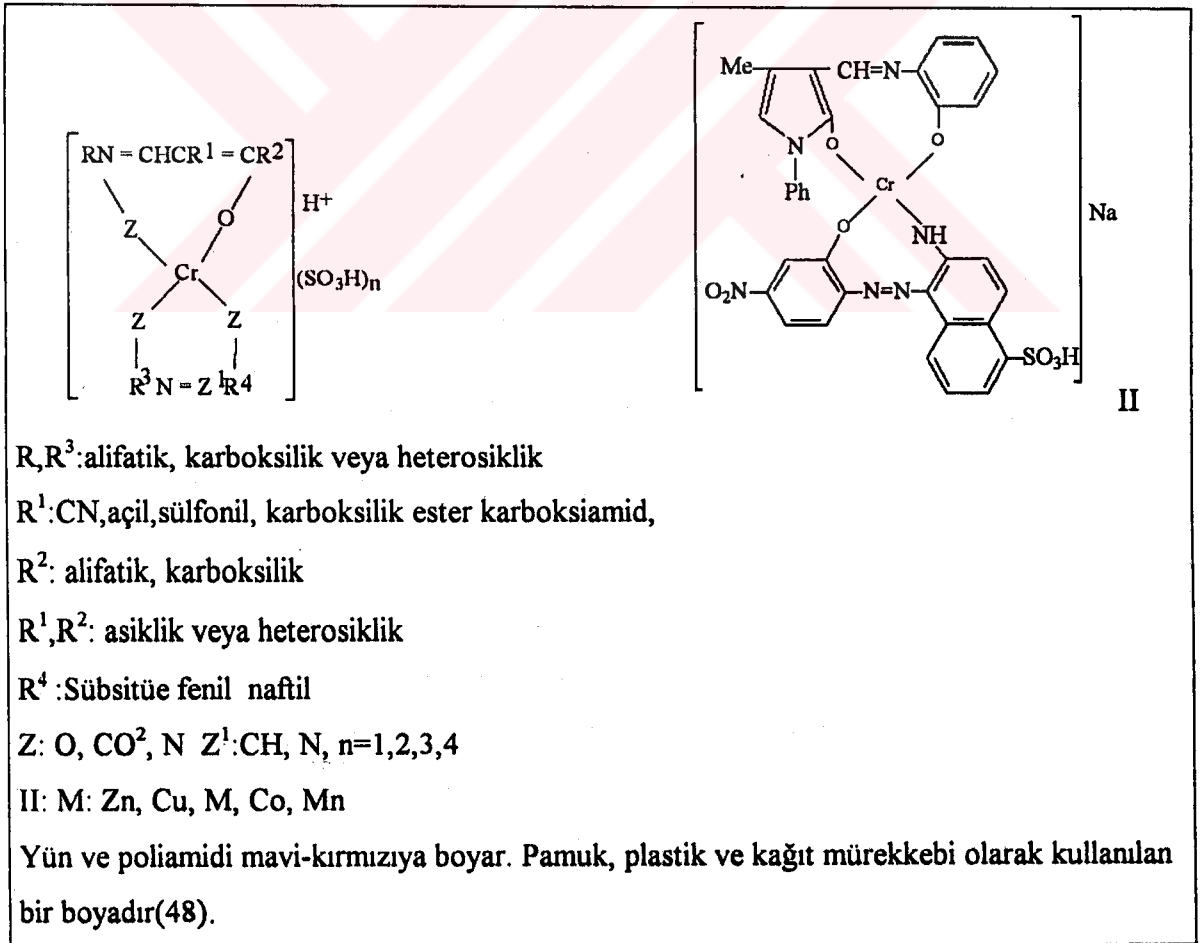
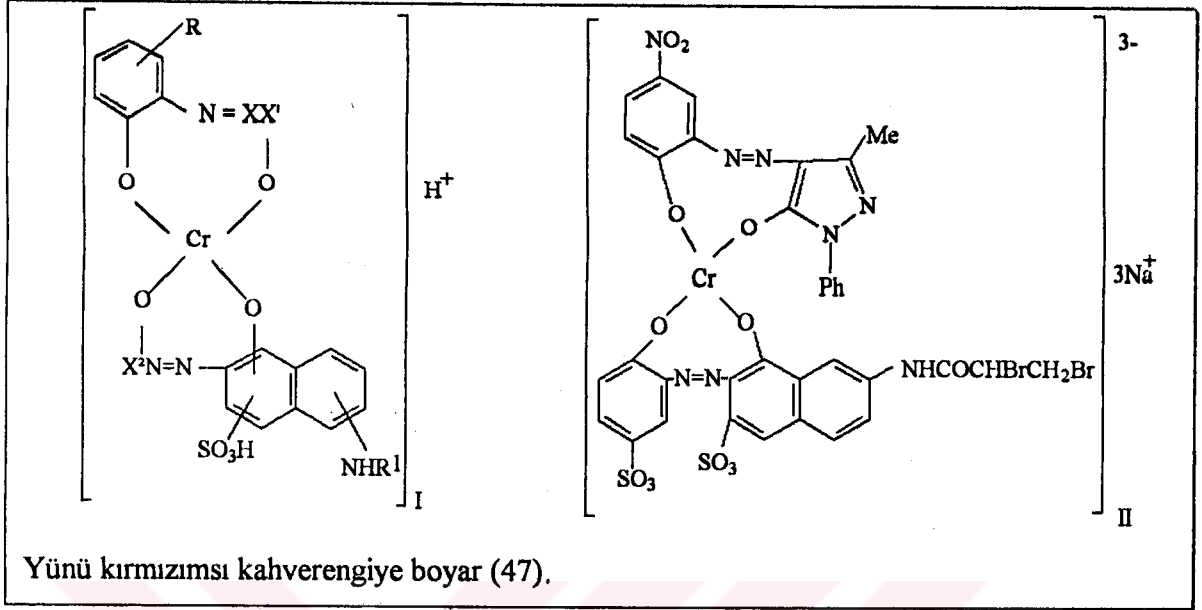
R ve R' : H,SO₃H, CO₂H, sülfamoil karbomoil, alkil ,CF₃, alkoksi,alkilsulfonil,NH₂,NO₂,Cl, veya Br ; n= 0 veya ,1 a halkasındaki NO₂ grubu azo grubuna göre orta veya para durumunda.

Deriyi hızla yeşilimsi -kahverengiye, yün veya poliamidi ise koyu kahverengine boyar(45).

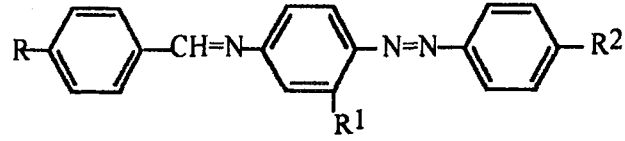


Z: alkil, halojen veya alkoksi grubu içeren benzen veya naftalin
Poliamid ve yünü sarıya boyar (46).

Tablo 2.1'in devamı



Tablo 2.1'in devamı

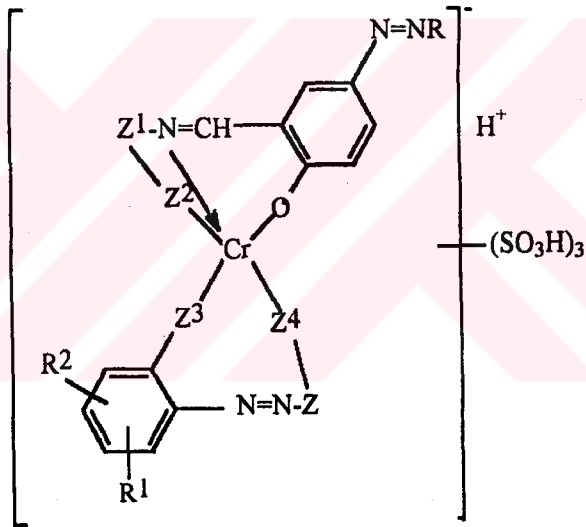


R: CN, NO₂ dialkil amino veya siklo alkelen-amino

R¹: H, Me, F, Cl

R²: CN, NO₂, diheksil amino

Sıvı kristal özelliği gösterip yün ve poliamidi portakal, kırmızı, kahverengine boyar(49).



R: diazo bileşeni

R¹: H, Cl, Br, alkil, alkoksi, NO₂ açıl amino, karboksi, karbamoil, sülfamoil

R²: H, Cl, Br, alkil, NO₂

R¹R²: Fenil

Z: Alifatik, halkalı,

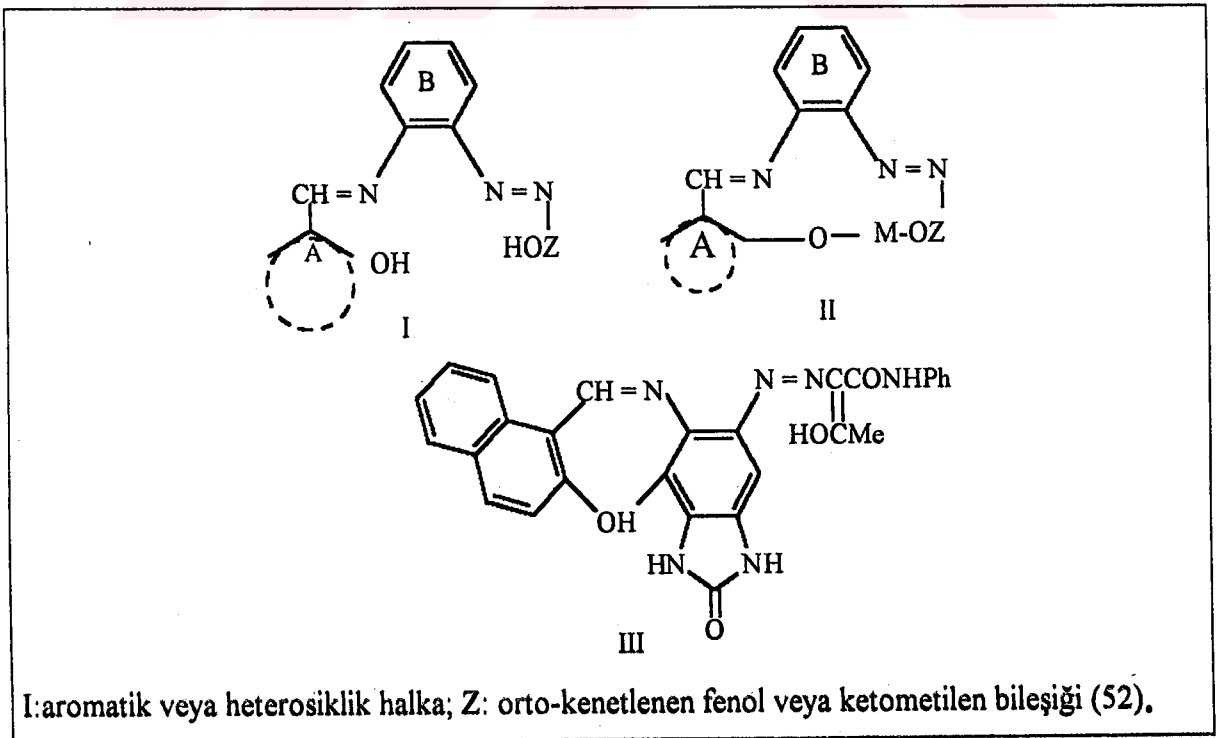
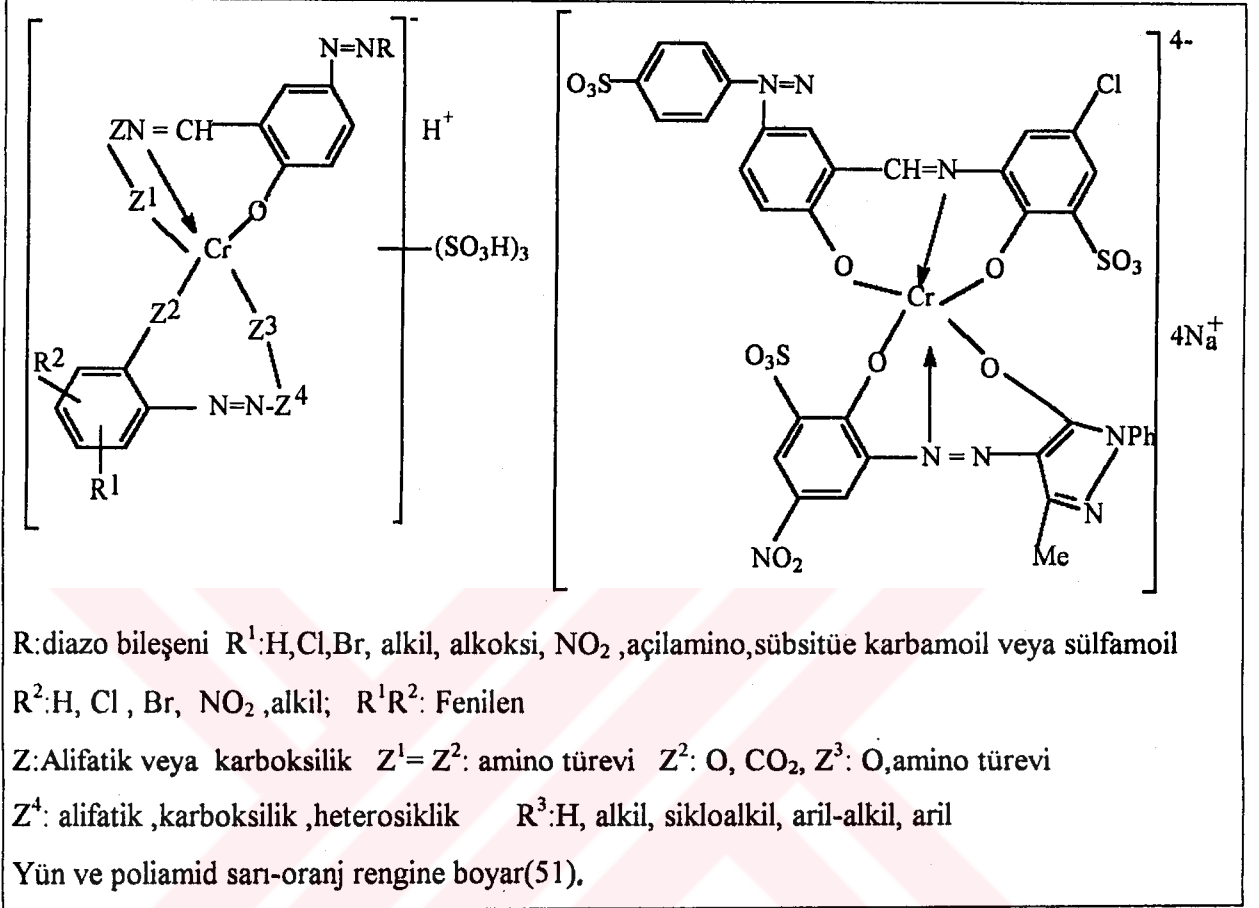
Z¹: Alifatik veya halkalı amin

Z²: O, CO₂, NR³, Z³: O, CO₂, Z⁴: O, NR³

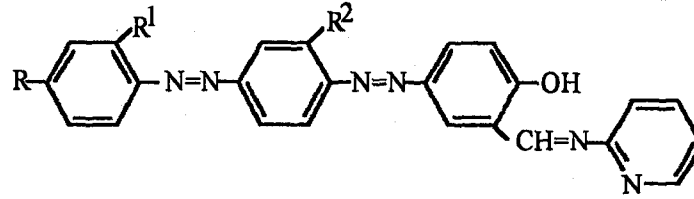
R³: H, alkil, sikloalkil, aril-alkil, aril

Yün ve poliamidi sarı-oranj rengine boyar(50).

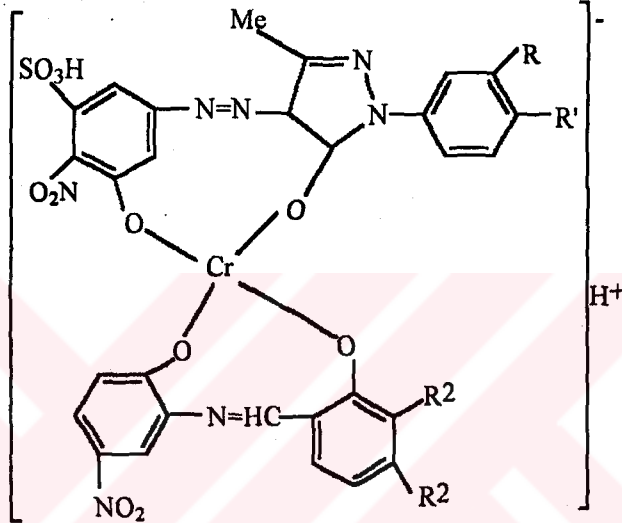
Tablo 2.1'in devamı



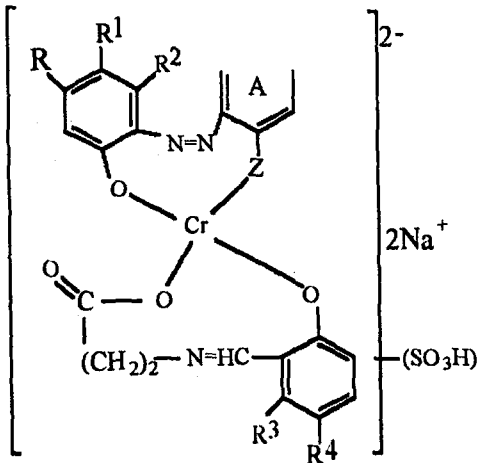
Tablo 2.1'in devamı



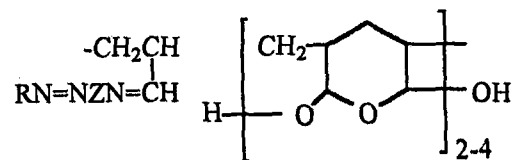
R: H, NO₂ ; R¹, H, Me ; R²: H, Me, MeO. Polipropileni süratle sarı-portakala boyar(53).



R=R': H R²=Cl; R=Cl R'=Me, R²=H Poliamit ve yünü süratle portakal rengine boyar(54).

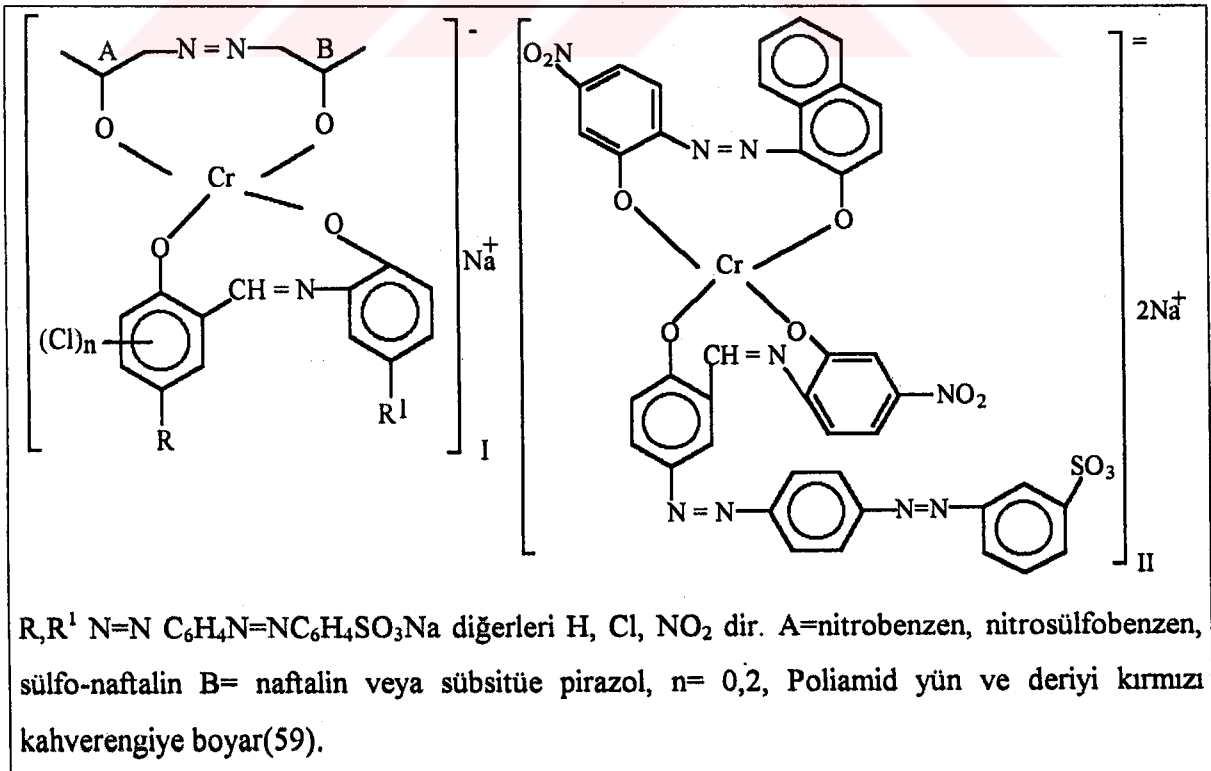
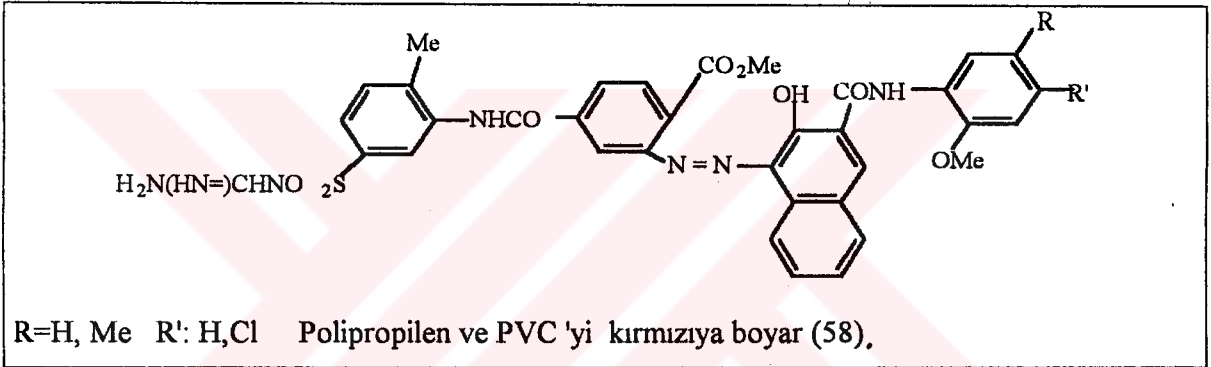
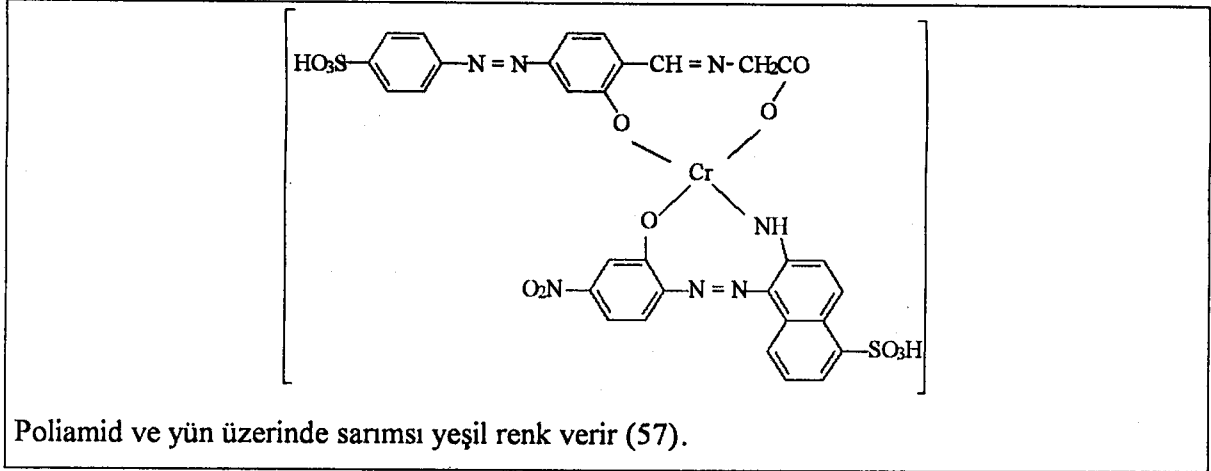


R¹, R², R³=H R¹ R², R³ R⁴= Fenil; R⁴=H, Fenilazo veya fenil azo türevi; A=Naftalin veya prazol; Z=O, NH m=0,1; n=1,2,5; Yün, deri ve poliamidi hızla grimsi sarı, kırmızı ve gri-maviye boyar (55).

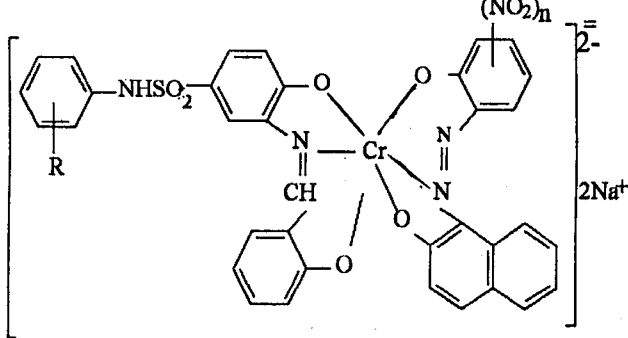
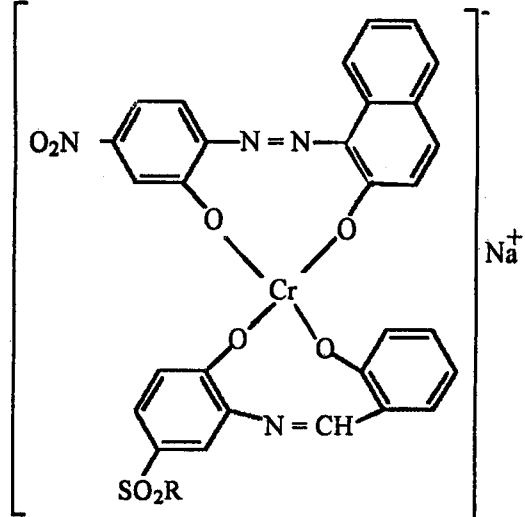


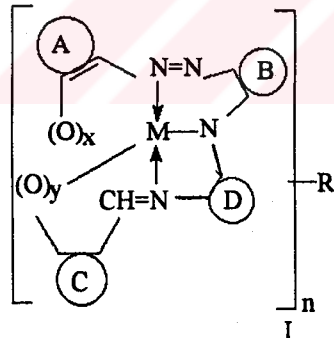
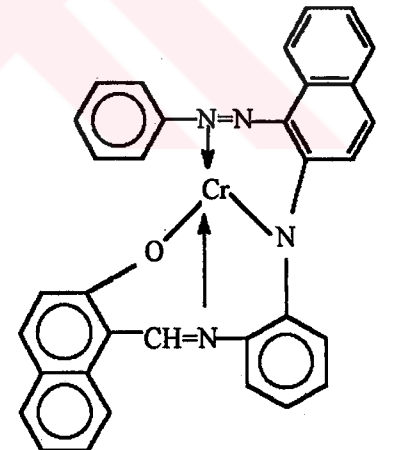
Z: Fenil, yün ve poliamidi siyaha, pamuğu koyu maviye ve akrilik polyesteri griye boyar(56).

Tablo 2.1'in devamı

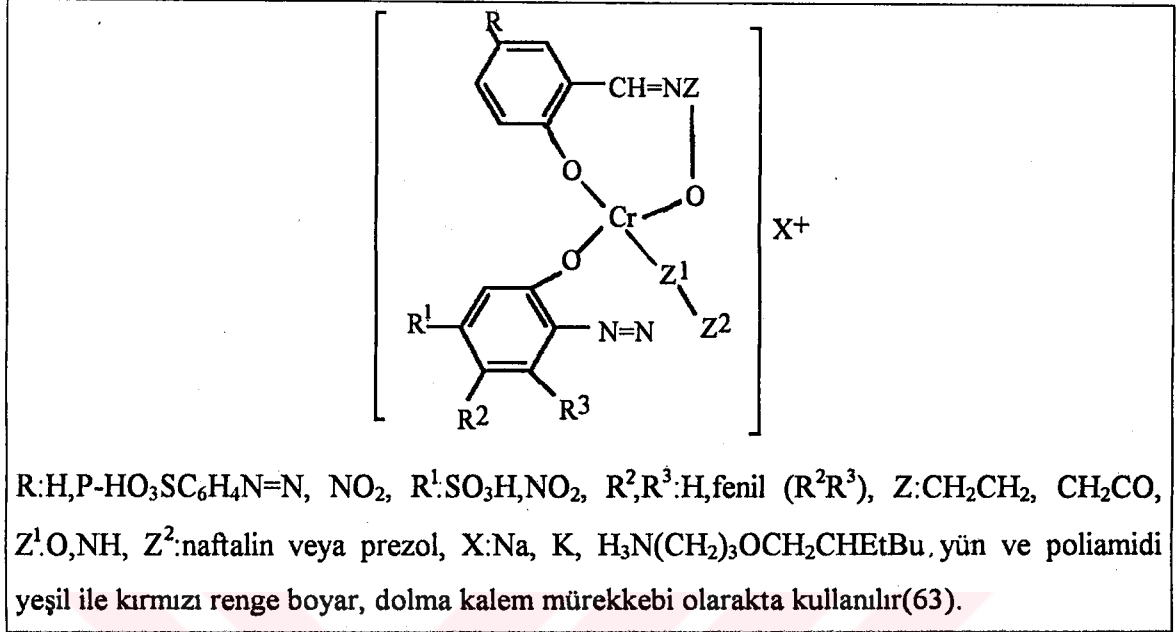


Tablo 2.1'in devamı

 R: 2- veya 3-SO₃ veya 2-CO₂ n=1,2 Poliamid, yün ve deriyi, zeytin yeşili, zeytin grisi ve kahverengiye boyar(60).	 R: Me, Et, Me O CH₂ CH₂ CH₂ NH Poliamid Yün ve deriyi, zeytin yeşiline boyar(61).
---	---

 B: Benzen, naftalin C: Pirazol veya naftalin M: Cu, Ni, Zn, Co(II) R: H x ve y= 0 veya I x+y≥1 dir. Vernikleme için kullanılır (62).	
--	--

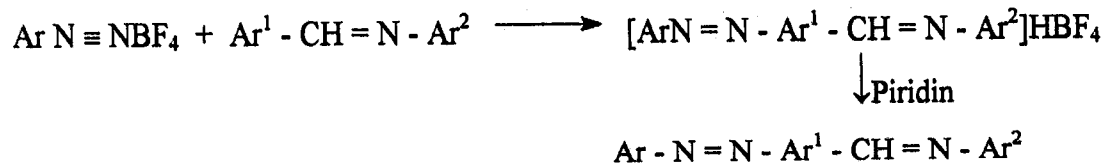
Tablo 2.1'in devamı



2.3.2. Azo -Azometin Boyarmaddelerin Genel Özellikleri ve Sentezi

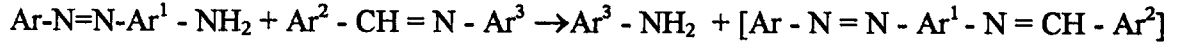
Azo-azometin bileşikleri, yeni bir boya sınıfı olmasına rağmen çok kısa sürede büyük önem kazanmışlardır. Bu sınıf boyarmaddelerin, yapısında kromofor grup olarak azo (-N=N-) ve azometin (>C=N-) bulunması nedeni ile bu bileşiklere azo-azometin boyarmaddeleri, azometin grubu anilin ve türevlerinden oluşur ise azo-aniller olarak isimlendirilmektedir.

Diazonyumtetrafloroborat tuzlarının Schiff bazlarına asetonitril gibi aprotik çözücülerde kenetlenme tepkimesi sonucunda karşılık gelen azo-azometin tuzu oluşur. Oluşan tuz piridin ile muamele edilirse serbest N-arilidenamino azobenzen türevi meydana gelir .

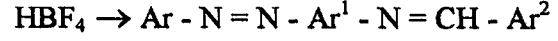


[2-49]

Bir başka sentez yöntemine göre, aminoazobenzenin etanoldeki çözeltisine tetrafloroborat tuzu çökünceye kadar floroborik asit ilavesiyle oluşan tuz, Schiff bazının aprotik çözücülerdeki çözeltisine ilave edildiğinde yine karşılık gelen azo-azometin bileşiği oluşur(18).

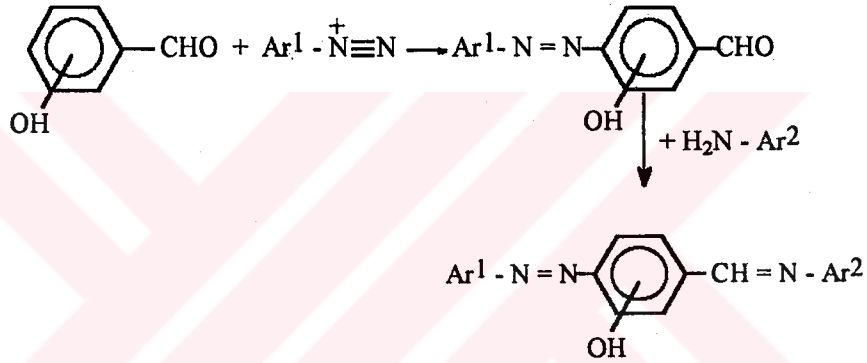


↓ Piridin



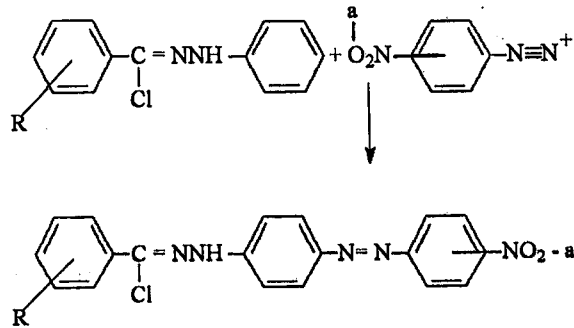
[2-50]

Yapısında hidroksil veya amin grubu bulunduran aldehitler diazonyum tuzu çözeltisiyle hidroksi veya amino azoaldehit oluşur. Oluşan bu azo-aldehit bileşiği aromatik amin ile muamele edildiğinde karşılık gelen azo-azometin bileşiği oluşturur(64,65,66).



[2-51]

Diazolanmış 4-nitroanilin benzoil klorürün arilhidrazon türevlerine kenetlenmesi sonucunda karşılık gelen azo-azometin türevi, poliamidi kahverengine boyar(68).



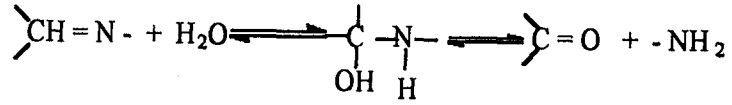
R: H, Br, Cl; a: 2,4

[2-52]

Azo-azometin bileşiklerinin metal türevlerinin sentezi ise azo-azometin bileşiğinin THF gibi çözücü içerisinde metal tuzları ile reflux edilerek elde edilir(34,37-47,50,51,54, 55,57,59-62).

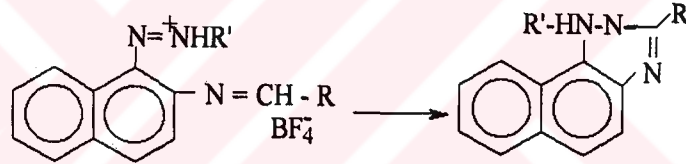
2.3.3. Azo-azometin Boyarmaddelerinin Kimsayal Tepkimeleri

Azo-anil bileşikleri, Schiff bazları gibi hidrolizlenebilir. Etanol-su karışımında azo-aniller hidrolize uğradığında, su derişiminin artışıyla ve $-OCH_3$ gibi elektron verici grupların bulunmasıyla hidrolizlenme hızının artış gösterdiği, hidrolizlenme hızının $k(H_2O)^n$ olduğu belirlenmiştir (67).



[2-53]

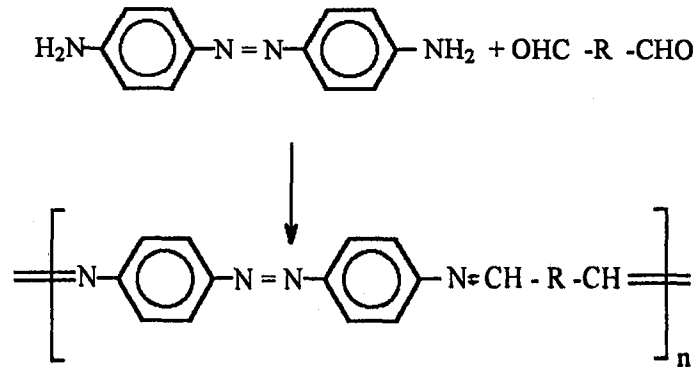
Schiff bazına diazonyumtetrafloroborat tuzunun orto-kenetlenmesiyle oluşan azo-azometin bileşiğinde halka kapanması ile imidazol türevleri oluşur (3).



naftaimidazol türevi

[2-54]

Azo-azometin bileşikleri polimerizasyona uğrayarak polimerleşebilirler (69).



[2-55]

2.4. Azo-azometin Bileşiklerinin Spektroskopik Özellikleri

Günümüze kadar Schiff bazları, diazoyonyum tuzları ve azo bileşiklerinin yapıları IR, Raman, UV-Vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, kütle ve X-ışınları gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanılarak açıklanmaktadır. Azo-azometin bileşikleri ile ilgili spektroskopik çalışmalar ise çok az bulunmaktadır.

2.4.1. İnfrared (IR) Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi tekniği organik bileşiklerde bulunan bir çok fonksiyonel grubun farklı dalga boylarında yaptıkları ışık absorpsiyonu üzerine kurulduğundan moleküllerin yapısını aydınlatmada bu grupların absorpsiyonları kullanılmaktadır.

Azo-azometin bileşikleri yapılarında fonksiyonel grup olarak azo ($-\text{N}=\text{N}-$) ve azometin ($>\text{C}=\text{N}-$) grupları bulundurdıklarından, infrared spektrumunda öncelikle bu fonksiyonel grupların absorpsiyon yerleri belirlenir. Azo ($-\text{N}=\text{N}-$) grubunun absorpsiyonunun değişken ve zayıf şiddette olması, bazen aromatik grup titreşimleri ile çakışması bu teknikte bileşiklerin yapılarının aydınlatılması işlemini güçleştirmesine rağmen, yine de yararlı bilgiler vermektedir. Simetrik azo bileşiklerindeki azo grubunun geçişi yasaklanmış olmasına rağmen, Raman spektrumunda 1576 cm^{-1} de, antisimetrik yapıdaki bileşiklerin infrared spektrumlarında ise 1570 cm^{-1} - 1630 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} bölgeleri arasında, ($-\text{N}=\text{N}-$) grubunun gerilme titreşimleri, 1150 cm^{-1} de ise ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}$) grubuna ait gerilme titreşimleri belirlenebilmektedir (20, 33,64,70-75). Azometin ($>\text{C}=\text{N}-$) grubunun 1689 cm^{-1} - 1471 cm^{-1} bölgeleri arasında orta şiddette bir absorpsiyon yaptıkları gözlenmektedir (76). Azo ve azometin grubu ile halka arasındaki konjugasyondan dolayı $>\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimleri 1610 cm^{-1} - 1580 cm^{-1} arasında olduğu bilinmektedir (76,77,79). Aromatik diazonyum tuzları da 2230 cm^{-1} - 2310 cm^{-1} bölgeleri arasında kuvvetli bir absorpsiyon yaparlar (19,75).

Azo ve azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer gruplar için titreşim değerleri; NO_2 grubu için 1450 cm^{-1} - 1570 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} - 1370 cm^{-1} olmak üzere iki kuvvetli absorpsiyon, NH_2 grubu 3180 cm^{-1} - 3490 cm^{-1} de dublet titreşimi, O-H grubu 3650 - 3590 cm^{-1} arasında, moleküller arası hidrojen bağı 3450 cm^{-1} - 3550 cm^{-1} de, molekül içi hidrojen bağı içeriyorsa 2500 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} arası zayıf yayvan bir pik, aromatik yapı ise 3000 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} arası ve 1450 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} arası, C-Cl titreşimleri ise 1010 - 1100 cm^{-1} değerleri arasında bulunmaktadır (72,73,76). Bazı azo-azometin türevlerinin titreşim frekansları Tablo 2.2 'de verilmiştir.

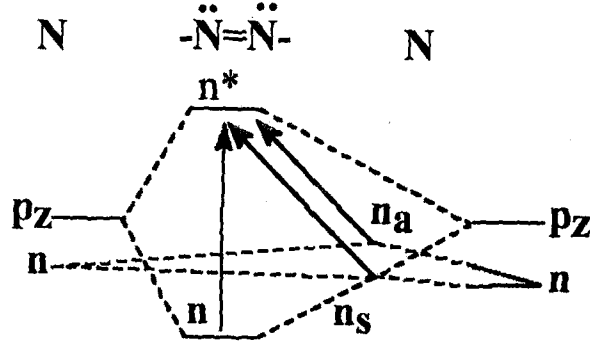
Tablo 2.2. Bazı Azo-azometin Türevlerinin Titreşim Frekansları(64)

Azo-azometin		>C=N-	-N=N-
4-OH	4' -Cl	1628	1447
4-OH	4' -Br	1630	1448
4-OH	4' -CH ₃	1620	1445
4-OH	4' -COOH	1632	1450
4-OH	4' -COCH ₃	1630	1445

2.4.2. Ultraviole - Visible (UV-Vis) Spektroskopisi

Azo-azometin türevlerinin UV-Vis spektrumları ile moleküler geçişleri incelemek mümkün olup, burada azo ve azometin gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ ve özellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri bilinmektedir. N=N ve C=N elektronik yapısı azobenzenlerin $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yasaklı geçişler olmakla birlikte özellikle molekül içi hidrojen bağı bulunduran bileşiklerde, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin şiddetinden etkilenmesi nedeniyle molar absorpsiyon katsayıları (ϵ) oldukça yüksek olarak gözlenmektedir (79,80). Azobenzen türevlerinde elektron verici (-OH, -NH₂, NR₂) grupların bulunması ile sübsitüe gruptan kromofor gruba doğru, elektron yoğunluğu artışı olduğundan genellikle görünür bölgede kuvvetli bir absorpsiyon bandı görünür. Diğer aromatik halkaya elektron çekici grup bağlanması durumunda ise absorpsiyon dalga boyu ve parlaklık daha da artmakta olup bağlanan grupların yerlerine göre de önemli ölçüde değişmektedir. En basit monoazo bileşiği olan aminoazobenzenin orto-, meta- ve para-izomerleri karşılaştırıldığında meta- ve orto- aminoazobenzenin en çok, para- izomerinin ise en az uzun dalga boyuna kaydığı belirlenmiştir (80).

Azo grubuna göre para- pozisyonunda oksokromu bulunan bazı azobenzen türevlerinde yasaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişi bato ve hiperkromik etkiyle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi kısmen veya tamamen çakışabilir (20). Azo grubuna ait enerji seviye diyagramında (Şekil 2.1) iki $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ($n_s \rightarrow \pi^*$ ve $n_a \rightarrow \pi^*$) bulunmakla birlikte n seviyeleri arasındaki etkileşim nedeniyle, düşük şiddetli tek bir pik olarak görülmektedir (81).

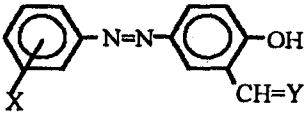
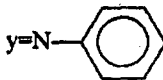
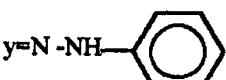
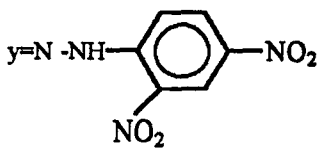


Şekil 2.1.Azo grubunun enerji seviye diyagramı

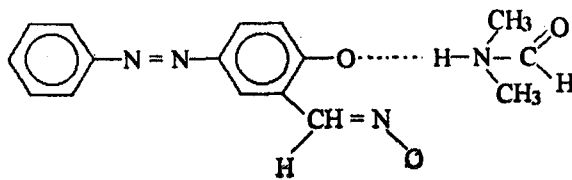
İmino bileşikler daima kısa dalga boyunda absorpsiyon gösterirler. Çok az imino bileşiklerinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri azot atomu üzerinde ortaklanmamış e^- çiftinden dolayı halka ile rezonansa girer ve uzun dalga boyuna kayma göstererek $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri visible bölgede gözlenir ve hatta $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden daha etkili olur. Anillerde ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri visible bölgeye yakın yerlerde gözlenir. Benzilidenanilin gibi basit moleküllerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ultraviole bölgesine yakın yerlerde absorpsiyon olur. Azobenzenler düzlemsel olmasına karşılık azometinler azot atomu üzerindeki çiftleşmemiş elektronların halka ile rezonansa girmesinden dolayı N-anil bağı etrafında dönme olur ve düzlemsellikten sapma görülür. Bununla birlikte $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile gözlenmesine rağmen Heibronner ile Haselbach $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin 360 nm civarında olduğunu göstermişlerdir(80,82).

Basit monoazo bileşiklerinin spektrumları azo-azometin bileşikleriyle karşılaştırıldığında maksimum absorpsiyonun kırmızıya kayma gösterdiği görülür. Bu kaymaya neden olan azometin grubu olup, bu grubun bulunduğu aromatik halkada elektron çekici gruplar π elektronlarını etkiler ve $-N=N-$ bağının en düşük uyarılma enerjisine sahip olmasına neden olur. Çünkü azometin grubuna göre orto pozisyonda hidroksil grubunun bulunması ile kuvvetli hidrojen bağı meydana gelir. En fazla negatif yük yoğunluğu hidroksil grubunun oksijeni üzerinde olduğundan hidroksil grubu üzerindeki yük yoğunluğunun azalması, ancak azo grubu bulunan halkada elektron çekici grupların olmasıyla mümkün hale gelmektedir(66). Bazı azo-azometin türevlerinin UV-Vis absorpsiyon değerleri Tablo 2.3.'de verilmiş olup, burada Y sübsitüentindeki elektron çekici grupların olmasıyla maksimum absorpsiyon dalga boyunun büyüdüğü, X sübsitüentinin elektron çekici gruplarla absorpsiyon dalga boyunun arttığı görülmektedir.

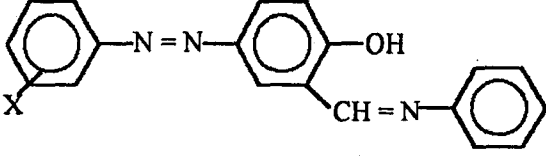
Tablo 2.3. Bazı Azo-azometin Türevlerinin UV-Vis Absorbsiyon Değerleri (66)

								
								
X	λ_{max} nm	ϵ_{max} $\times 10^{-4}$	X	λ_{max} nm	ϵ_{max} $\times 10^{-4}$	X	λ_{max} nm	ϵ_{max} $\times 10^{-4}$
p-SO ₃ H	347	3.25	p-SO ₃ H	355	2.40	H	350	2.01
o-NO ₂	395	2.40	o-Cl	390	1.50	p-SO ₃ H	420	4.90
m-NO ₂	380	2.10	m-Cl	380	0.74	o-NO ₂	370	1.60
o-CH ₃	350	1.50	o-CH ₃	360	2.00	m-NO ₂	380	2.30
m-CH ₃	340	0.90				p-CH ₃	350	2.01
p-CH ₃	350	0.86				p-Cl	400	1.00

Etonol ve siklohegzanda bazı azo-azometin boyarmaddelerinin UV-Vis absorpsiyon değerleri Tablo 2.4 verilmiştir. Siklohegzanda üç band gözlenirken etanolde iki band belirlenmiştir. Etanolde tüm bileşiklerin spektrumlarında A ve B bandlarının kuvvetli etkileşmesinden dolayı iki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi üst üste gelmiştir. Çözücünün polarlığı arttıkça kırmızıya kayma eğiliminin arttığı gözlenmiştir. Siklohegzan, eter, etanol, kloroform, karbon-tetraklorür gibi çözücülerde çözücü etkisiyle kırmızıya kayma küçük iken dimetilformamit'de yük transferinden dolayı 330nm ve 470nm de iki bant gözlenmiştir. Bunun nedeni boyarmadde molekülünden çözücü molekülüne proton transferi ile moleküler kompleks meydana gelmektedir (64).



Tablo 2.4 Etanol ve Siklohegzanda bazı Azo-azometin Boyarmaddelerinin UV-Vis Absorbsiyon Değerleri

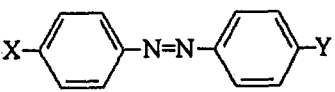
						
X	A		B		C	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-3}$
p-Cl*	235	32.5	--	--	350	45.0
p-Br*	235	24.0	--	--	352	30.5
p-CH ₃ *	237	32.5	--	--	355	44.0
p-COOH*	235	28.5	--	--	350	37.5
p-COCH ₃ *	235	28.5	270	22.8	362	39.5
p-Cl**	235	19.0	275	13.8	450	10.5
p-Br**	240	14.3	275	14.0	350	27.8
p-CH ₃ **	225	4.3	265	10.0	355	42.3
p-COOH**	227	--	270	--	350	34.0
p-COOH ₃ **	275	--	270	--	345	--
	255	--			360	--

* (64) ** (66)

2.4.3. Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR ve ¹³C-NMR) Spektroskopisi

¹H-NMR spektroskopisi tekniği, azo boyarmaddelerinin yapılarının belirlenmesinde en uygun bilgileri veren spektroskopisi tekniği olup bu teknik ile yapıdaki proton türleri, yerleri ve sayıları hakkında bilgi edinilerek yapının aydınlatılması mümkün olmaktadır (Tablo 2.5).

Tablo 2.5 Bazı Azobenzen Türevlerinin kimyasal kayma Değerleri [ppm](84)

						
X	Y	N=N'e göre orto pozisyonları	X'e göre orto pozisyonları	Y'ye göre orto pozisyonları	X protonları	Y protonları
NO ₂ *	NH ₂	7.57-8.10	8.10-8.37	6.65-7.00	-	5.84
NO ₂ **	NHCH ₃	7.65-8.13	8.23-8.53	7.00-7.25	-	3.45
NO ₂ **	N(CH ₃) ₂	7.65-8.10	8.20-8.50	7.00-7.45	-	3.69
N(CH ₃) ₂ *	NH ₂	7.60-8.00	6.60 -	6.80	3.06	3.06
N(CH ₃) ₂ ***	NHCH ₃	7.50-7.90	6.40-	6.80	2.98	2.83
N(CH ₃) ₂ **	N(CH ₃) ₂	7.80-8.20	7.25-	7.80	3.60	3.60
OCH ₃ ***	NH ₂	7.50-7.85	6.80-7.05	6.50-6.80	3.74	3.47

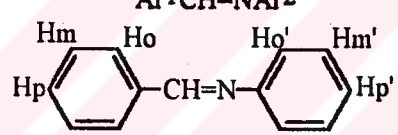
Tablo 2.5'in devamı

OC ₁₃ ***	NHCH ₃	7.55-7.83	6.40-6.80	6.80-7.10	3.80	2.82
OCH ₃ ***	N(CH ₃) ₂	7.60-8.00	6.75-7.10	6.50-6.75	3.80	2.99
OCH ₃ *	OH	7.50-8.00	6.80-	7.20	3.80	8.90
NO ₂ *	OH	7.70-8.10	8.10-8.50	6.80-7.10	-	9.65
NO ₂ *	OCH ₃	7.80-8.20	8.20-8.50	7.00-7.20	-	3.96

[*] (CD₃)₂CO [**] CF₃COOH [***] CDCl₃

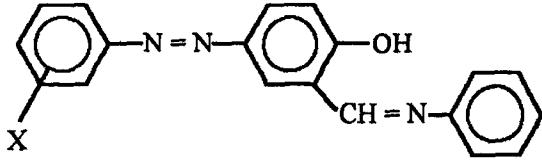
Azometin bileşiklerinde azometin grubunun karakteristik protonu 8.25-8.95 ppm aralığında değişmektedir (Tablo 2.6). Bundan dolayı aromatik halka protonlarının yanında gözlenebildiği gibi aromatik halka pikleri ile karışarak belirlenemediği görülmüştür (64,86).

Tablo 2.6 Bazı Azometin Türevlerinin Kimyasal Kayma Değerleri [ppm](86)

$\text{Ar}^1\text{CH}=\text{NAr}^2$ 							
Ar ¹	Ar ²	CH=N	Ho	Hm Hp	Ho'	Hm'	Hp'
Ph	Ph	8.42	7.80-7.97(m)	7.33- 7.47(m)	7.10	-	7.47(m)
Ph	4-MeC ₆ H ₄	8.43	7.80-7.97(m)	7.35 -7.47(m)	7.15 (s)	7.15 (s)	2.33 (s,Me)
Ph	4-MeOC ₆ H ₄	8.43	7.78-7.95(m)	7.35 -7.45(m)	7.21	6.89	3.77 (s,OMe)
4-O ₂ NC ₆ H ₄	Ph	8.55	8.06	8.30	7.17	-	7.65 (m)
4-O ₂ NC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	8.53	8.03	8.27	7.18 (s)	7.18 (s)	2.37 (s,Me)
4-O ₂ NC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	8.55	8.03	8.28	7.29	6.94	3.83 (s,OMe)
4-MeOC ₆ H ₄	Ph	8.35	7.82	6.95 - 3.82 (s,OMe)	7.15	-	7.37(m)
4-MeOC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	8.35	7.81	6.94 - 3.82 (s,OMe)	7.12 (s)	7.12 (s)	2.33 (s,Me)
4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	8.37	7.80	6.93 - 3.82 (s,OMe)	7.17	6.89	3.78 (s,OMe)
2-HOC ₆ H ₄	Ph	8.57	6.75	-	-	-	7.47(m)
2-HOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	8.57	6.73	-	-	-	7.47(m)
2-HOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	8.55	6.73	-	-	-	7.50(m)
2-BrC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	8.85	8.12-8.28(m)	7.23 -7.47(m)	7.26	6.92	3.82 (s,MeO)
2-O ₂ NC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	8.93	7.52	8.47(m)	7.29	6.93	3.82 (s,MeO)

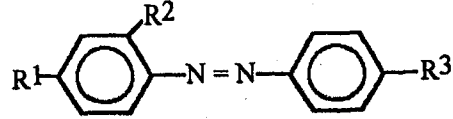
Azo-azometin türevlerinin orto pozisyonunda hidroksil grubu bulunuyorsa (Tablo 2-7) molekül içi hidrojen bağından dolayı OH grubunun piki 8 ppm'in üzerinde rezonansa gelir (84; 85). Azometin grubunun karakteristik protonu aromatik protonlarının çoklu sinyalleriyle karıştığı gösterilmiştir (64).

Tablo 2.7. Bazı azo-azometin boyarmaddelerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrum değerleri

										
X	OH	(a)			(b)			(c)		
p-Cl	8,6	7.0	6.9	6.8	7.3	7.0	7.9	7.8	7.8	7.7
p-Br	8.7	7.0	7.0	6.9	7.3	7.2	7.6	7.6	7.4	7.3
p-CH ₃	8.7	6.9	6.8	6.6	7.1	7.0	7.0	7.7	7.7	7.5

Monoazo ve azometin bileşikleri ile ilgili çok sayıda $^{13}\text{C-NMR}$ çalışması olmasına rağmen (Tablo 2.8,9,10,11) azo-azometin boyarmaddeleri ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

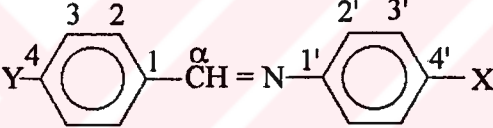
Tablo 2.8 Bazı Azobenzen Türevlerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik Değerleri [ppm] (88, 89)

				
	R ₁ , R ₂ : H, R ₃ : OH CDCl ₃ (88)	R ₁ , R ₂ : H, R ₃ : OH CDCl ₃ (89)	R ₁ , H, R ₂ : Cl, R ₃ : OH DMSO-d ₆ (89)	R ₁ , NO ₂ , R ₂ : Cl, R ₃ : OH DMSO-d ₆ (89)
C-1	152.31	152.16	148.70	151.85
C-2	122.34	122.17	117.60	118.56
C-3	129.45	129.22	131.10	125.77
C-4	130.58	130.36	134.50	147.86
C-5	129.45	129.22	130.67	123.46

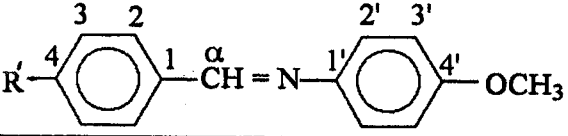
Tablo 2.8'in devamı

C-6	122.34	122.17	127.30	133.00
C-7	145.53	145.34	147.18	145.70
C-8	125.07	124.93	125.56	123.46
C-9	116.10	115.97	115.92	136.69
C-10	161.03	161.05	158.88	161.88
C-11	116.10	115.97	115.92	117.16
C-12	125.07	124.93	125.56	123.96

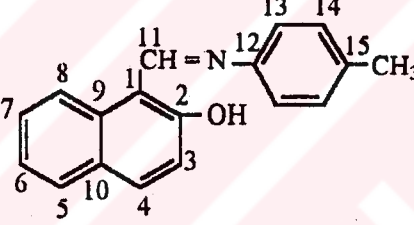
Tablo 2.9 Bazı Azometin Türevlerinin ^{13}C -NMR spektroskopik Değerleri [ppm]

									
	Y:H, X:H CDCl_3 (90)	Y:H, X:H CDCl_3 (91)	Y:H, X:F CDCl_3 (91)	Y:H, X:Br CDCl_3 (91)	Y: OCH_3 , X:H CDCl_3 (91)	Y: OCH_3 , X:F CDCl_3 (91)	Y: OCH_3 , X:Cl CDCl_3 (91)	Y: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, X: OCH_3 CDCl_3 (91)	Y:H, X: OCH_3 CDCl_3 (92)
C-1'	153.0	152.1	148.1	151.1	152.5	148.6	150.9	145.4	144.47
C-2'	126.1	120.8	122.3	122.7	120.9	122.7	122.2	122.1	122.60
C-3'	129.5	128.1	116.1	132.3	130.1	116.1	129.2	114.5	124.08
C-4'	126.6	125.9	162.0	119.3	125.6	161.0	131.1	158.4	157.81
C α	161.0	160.3	160.6	160.7	159.7	159.5	159.9	158.4	157.83
C-1	137.2	136.3	136.4	136.1	129.5	129.2	130.6	134.4	136.18
C-2	129.9	128.7	128.3	128.9	129.1	130.5	130.0	128.8	128.32
C-3	129.4	128.7	128.8	128.9	114.24	114.2	114.2	126.9	128.32
C-4	126.6	131.3	131.4	131.6	162.4	162.4	162.0	152.4	130.68
C-X,Y	-	-	-	-	55.5	55.5	55.5	X=55.6 Y=34.2,23.8	55.02

Tablo 2.10 Bazı azometin türevlerinin ^1H -NMR ile ^{13}C -NMR arasındaki ilişki

										
R' :H, CDCl ₃ (93)	H-1	H-2	H-3	H-4	H-α		H-2'	H-3'	H- 4'	OCH ₃
	-	7.85	7.35	7.35	8.35	-	7.18	6.85	-	3.68
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-x	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	OCH ₃
	136.18	128.32	128.39	130.68	157.83	144.47	122.00	114.08	157.81	55.02

Tablo 2.11 Değişik çözücülerde ^{13}C kimyasal kayma değerleri (94)

					
	CDCl ₃	DMSO-d ₆	CD ₃ CN	aseton -d ₆	benzen -d ₆
C-1	108.6	108.5	109.7	109.9	109.6
C-2	170.8	170.9	170.2	168.9	167.3
C-3	118.7	120.4	120.4	120.7	119.6
C-4	136.5	136.8	137.1	136.7	135.7
C-5	127.9	128.1	128.9	128.8	127.8
C-6	123.3	123.5	124.4	124.2	123.4
C-7	129.3	129.1	130.0	129.9	129.5
C-8	122.5	122.4	122.7	122.1	121.4
C-9	133.2	133.3	134.3	134.3	133.6
C-10	127.1	126.7	128.0	128.3	127.9
C-11	153.5	154.7	156.6	156.8	156.0
C-12	142.2	141.2	143.7	144.4	144.8
C-13	119.9	120.4	121.4	121.4	120.9
C-14	130.2	130.2	131.0	130.9	130.2
C-15	136.4	136.1	137.7	137.3	136.3
Me	20.9	20.7	21.0	21.0	20.9

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Schiff bazlarının sentezinde, başlangıç maddesi olarak benzaldehit (Merck), 1-klorbenzaldehit (Merck), 4-klorbenzaldehit (Merck), 3-nitrobenzaldehit (Sigma), 4-nitrobenzaldehit (Sigma), 4-hidroksibenzaldehit(Sigma), Salisilaldehit (Merck), Anilin (Merck), 1-naftilamin (Merck) bileşikleri ve çözücü olarak izoropil alkol (Merck), etanol (Tekel), metanol (Merck), benzen(Merck) kullanıldı.

Diazonyumtetrafloroborat tuzlarının sentezinde; 4-nitroanilin (Merck), 2-kloranilin (Merck) diazolama reaktifi olarak sodyum nitrit (Merck) ve derişik hidroklorik asit (Merck); tetrafloroborat tuzlarını elde etmek için floroborik asit(Merck), oluşan tuzları yıkamak amacıyla metanol(Birpa) ve dietileter (Birpa), tuzları kurutmak amacıyla fosforpentaoksit (Merck) ve derişik sülfürik asit (Merck) kullanıldı.

Azo-anil boyarmaddelerinin sentezinde, çözücü olarak asetonitril (merck), oluşan ürünleri çöktürmek için dietileter (Merck) kullanıldı. Gerek Schiff bazları, gerekse azo-anil boyarmaddelerini kristallendirmek için asetonitril (Merck), dietileter (Merk), etilalkol (Tekel) n-hegzan (Merck), siklohegzan (Merck), n-proponal(Merck), isopropilalkol (Merck), benzen (Merck) saflık kontrolleri için DC-Alufolien Kieselgel 60HF₂₅₄ özelliğindeki ince tabaka kromatografisi ile yürütücü olarak %10 asetonitril ve %90 dietileter, %10 etilalkol ve %90 siklohegzan karışımları kullanıldı.

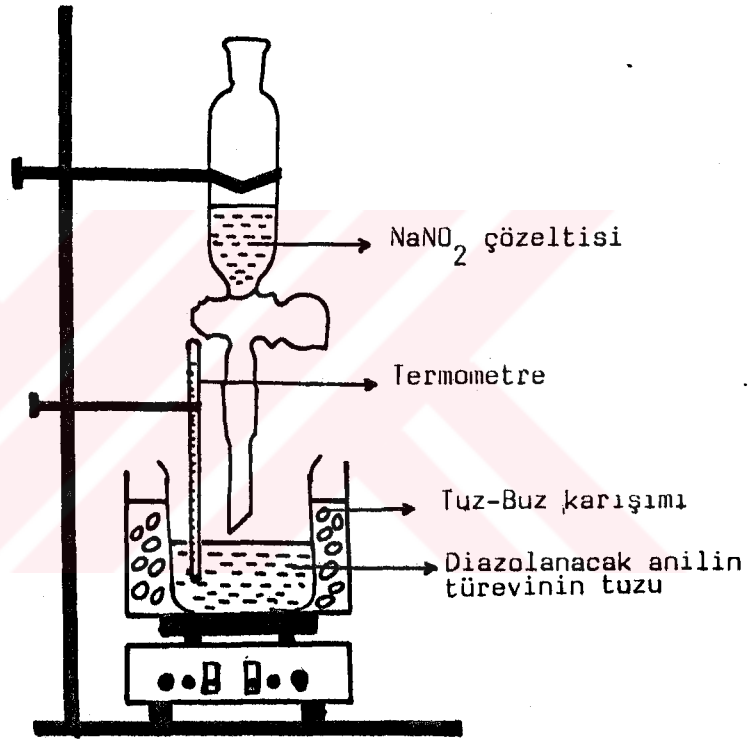
Sentezlenen bileşiklerin erime noktası, Gallenkamp elektrotermal, dijital göstergeli erime noktası tayin cihazı, 4-nitrobenzendiazonyumtetrafloroborat tuzunun IR spektrumu Perkin Elmer 1430 Ratio Recording Infrared Spektrofotometresi , sentezlenen bileşiklerin ise Infrared spektrumları Mattson 1000 FTR spektrofotometresi, UV-Visible spektrumları, Unicam UV-Vis spektrometresiyle; ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ise Bruker AC 200 FT-NMR spektrometresinde kaydedildi.

Bileşiklerin elementel analizi ise TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde yaptırıldı.

3.2.Yöntem

Bu çalışmada, Schiff bazları ve benzendiazonyumtetrafloroborat tuzları başlangıç maddesi olarak kullanıldığından azo-azometin bileşiklerini hazırlamadan önce başlangıç maddeleri sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri ve azo-azometin bileşiklerin sentez yöntemleri ise literatürdekilere (3,12,18,21,24,92,93,94) göre yapıldı.

Schiff bazlarının sentezinde, aldehytler uygun çözücünde çözölüp üzerine aynı çözücünde çözülen anilin türevleri ilave edilerek kondenzasyon tepkimeleri gerçekteştirildi. Benzendiazonyumtetrafloroborat tuzları ise, diazonyumklorürlerin sulu çözeltilerine tetrafloroborik asit çözeltilisinin ilave edilmesi ile katı diazonyum tuzları hazırlandı. Schiff bazları ve diazonyum tuzları P_2O_5 (veya H_2SO_4) üzerinde kurutulduktan sonra asetonitril çözeltilisinde kenetlenme tepkimesi gerçekteştirildi. Diazolama ve kenetlenme tepkimeleri için Şekil 3.1'deki düzenek kullanıldı.



Şekil. 3.1. Diazolama düzenęi

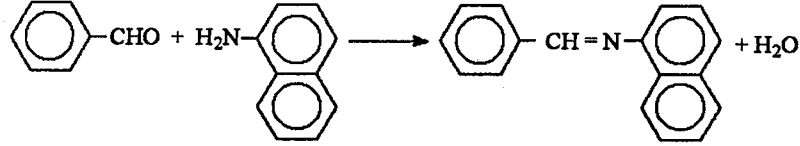
3.2.1 4. -Nitrobenzen diazonyumtetrafloroborat tuzu ve türevlerinin sentezi

4'. -Nitro-4-(benziliden-1-naftilamin) Azobenzen tetrafloroborat Tuzu (I):

Benziliden-1-naftilamin sentezi

250 ml' lik tek boyunlu bir balona benzaldehit (3.47 g, 32,73 mmol) alınarak, izopropil alkolde (25 ml, %99,9) çözüldü. Üzerine aynı miktarda izopropil alkolde çözülmüş 1-naftilamin (4.68 g, 32.73 mmol) ilave edilip geri soğutucu altında reflux edilerek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra ham ürünün oluşması için çözelti bir miktar buharlaştırılıp oda

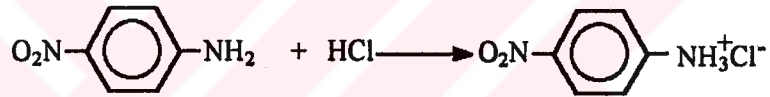
sıcaklığında çökmesi için beklenildi. Oluşan ham ürün süzülerek ayrıldı ve tekrar izopropil alkolden kristallendirildi.



[3-1]

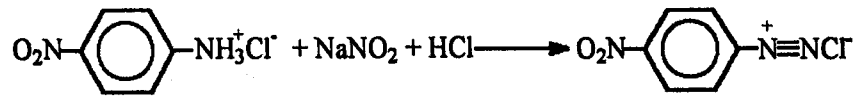
4-Nitro benzendiazonyumtetrafloroborat Tuzunun Sentezi:

4-nitroanilin (15 g, 108,69 mmol) 600 ml lik behere alınıp üzerine 200 ml saf su ve derişik hidroklorik asit (270 ml, 32.61 mmol) ilave edilerek [3-2]tepkimesine göre çözünmesi sağlandı. Çözünmeyen kısım süzöldükten sonra berrak 4-nitroanilinyumklorür çözeltisi diazotlama düzeneğine (Şekil 3.1) yerleştirilip, 0°C ye soğutuldu.



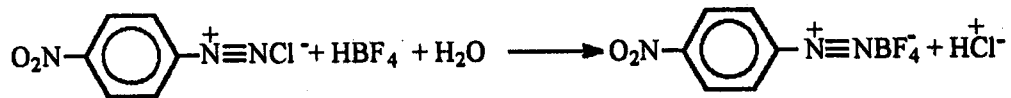
[3-2]

Sodyum nitrit (7,5 g, 108.69 mmol) 10 ml saf suda çözölerek 0°C ye soğutulup 4-nitroanilinyumklorür çözeltisine sıcaklığın 0-5°C arasında kalması sağlanarak damla damla ilave edildi. Tepkimenin tamamlanması [3-3] için manyetik karıştırıcıda 45dk süreyle karıştırmaya devam edildi.



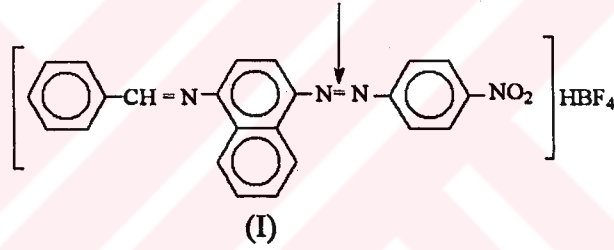
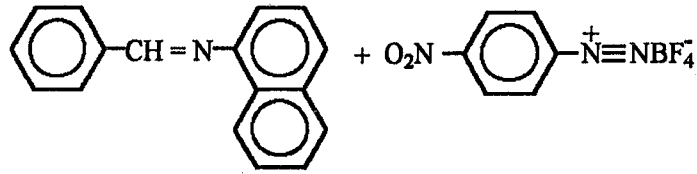
[3-3]

Floroborik asit (22.2 ml, 108.69 mmol) çözeltisi 4-nitrobenzendiazonyum klorür çözeltisine ilave edilerek yaklaşık 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşan ürün su trompu ile vakumda süzölerek soğuk metanol ve dietileter ile yıkandı. Ürünün [3-4] kristallendirilmesi yapılmadan vakumda P₂O₅ üzerinde kurutuldu.



[3-4]

Kenetlenme tepkimesi için, benziliden -1- naftilamin (4.62 g., 20 mmol) 30 ml asetonitrilde çözüldü. Üzerine 4-nitrobenzendiazonyumtetrafloroborat tuzu (4.74 g. 20 mmol) katı olarak ilave edildi. Diazonyum tuzu çözününceye kadar oda sıcaklığında (max 20°C) manyetik karıştırıcıda yaklaşık 72 saat karıştırıldı. Ortama dietileter ilave edilip, ürünün çökmesi sağlandı. Süzülerek vakumda kurutulan ürün (I) asetonitril-dietileter v/v: 1/8 karışımından tekrar kristallendirilerek erime noktası 230-232°C, verim %62 olarak belirlendi. $C_{23}H_{17}N_4O_2BF_4$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C:58.97; H:3.63; olup, deneysel değerler ise C:60.77; H:3.07 olarak bulundu.



[3-5]

4' -Nitro -4-(2 -klorbenziliden -1-naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzu (II)

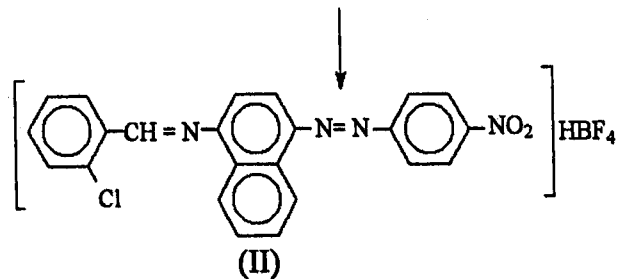
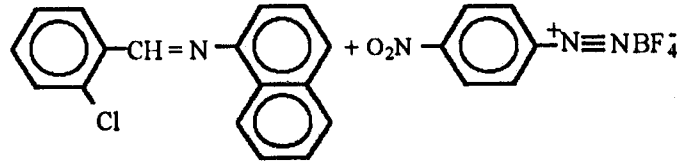
2-klorbenziliden-1-naftilamin, benziliden-1-naftilamin sentezine benzer şekilde hazırlandı. 4' -Nitro -4-(2 -klorbenziliden -1-naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzu (II), 4' -Nitro-4-(benziliden-1-naftilamin) azobenzentetrafloroborat tuzunun(I) sentezinde ki yöntemler uygulanarak sentezlendi. Diğer (III-VII) bileşiklerin sentezide de aynı işlemler uygulanarak yapıldı.

Kristallendirilme ortamı:

Aseto-nitril-dietileter

Erime noktası: 238-240 °C

Verim : %60



[3-6]

4' -Nitro -4-(4-klorobenziliden -1-naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzu (III)

Kristallendirilme ortamı: asetonitril

Erime noktası :240-242 °C,

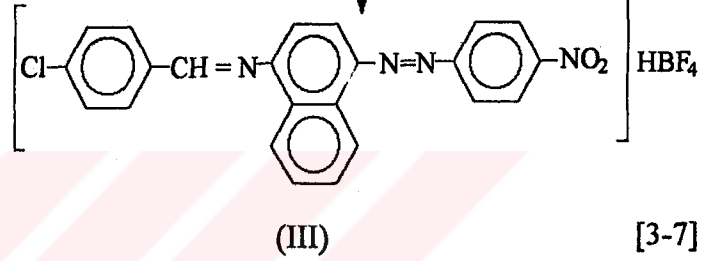
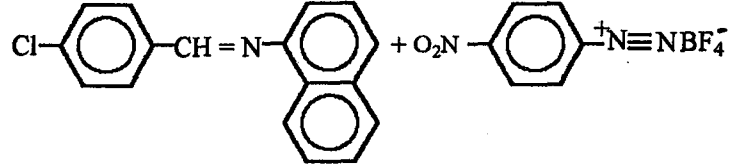
Verim : %65

$C_{23}H_{16}N_4O_2ClBF_4$ Kapalı formülüne sahip bileşiğin; hesaplanan elementel analiz sonucu:

C:54.92; H:3.18

deneysel değerler :

C:55.87; H:3.31



4' -Nitro -4-(3-nitrobenziliden -1-naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzu (IV)

Kristallendirilme ortamı: etilalkol-
siklohegzan ,

Erime noktası :243-245 °C,

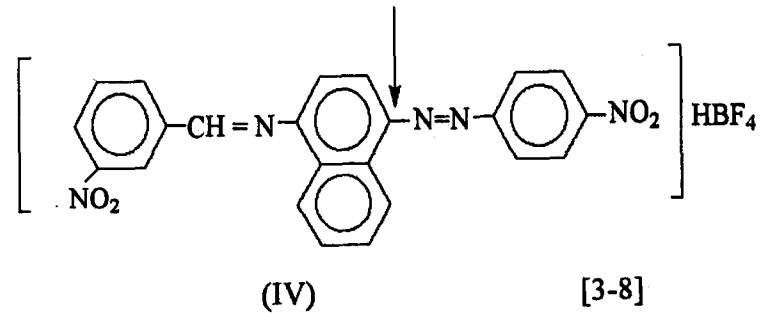
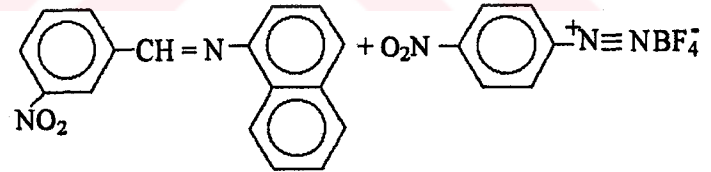
Verim : %59

$C_{23}H_{16}N_5O_4BF_4$

Kapalı formülüne sahip bileşiğin; hesaplanan elementel analiz sonucu :

C:54.92; H:3.18.

deneysel değerler:C:53.67; H:3.28.

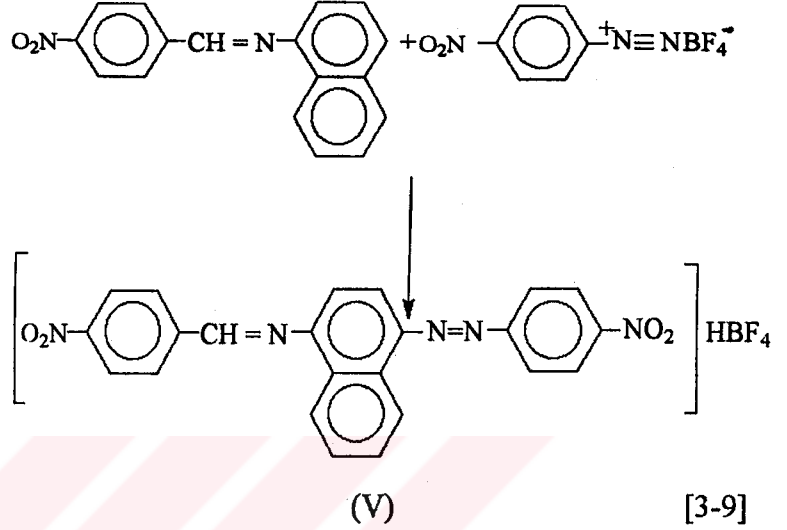


4'-Nitro -4-(4-nitrobenziliden -1-naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzu (V)

Kristallendirilme ortamı :etil
alkol- siklohegzan

Erime noktası: 246-248 °C

Verim: %58



4'-Nitro -2-(4-hidroksibenziliden -1- naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzu (VI)

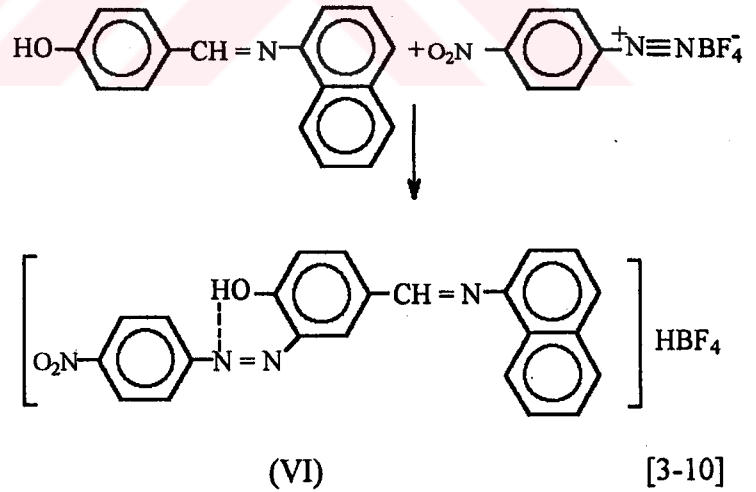
Kristallendirilme ortamı :etil
alkol-benzen ;

Erime noktası: 224-226 °C

Verim : %42

$C_{23}H_{17}N_4O_3BF_4$

Kapalı formülüne sahip
bileşiğin; hesaplanan elementel
analiz sonucu: C:57.02; H:3.51;
deneysel değerler: C:56.46;
H:4.14.



4' -Nitro -4-(salisilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzu (VII)

Kristallendirilme ortamı:

isopropil alkol

Erime noktası: 193-195 °C,

Verim: %72

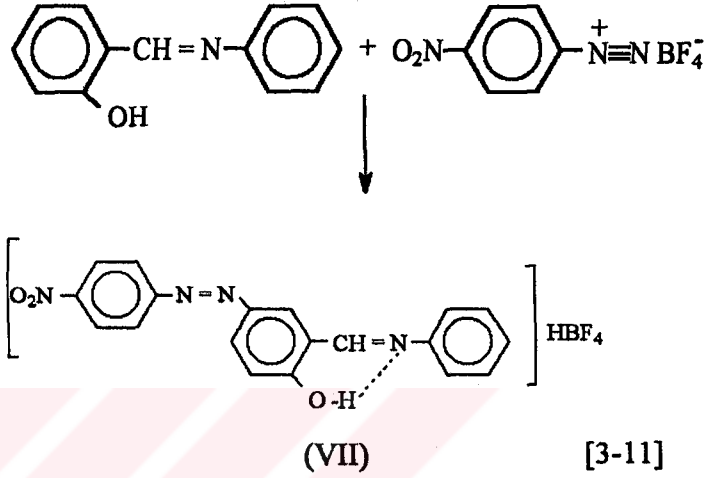
$C_{19}H_{15}N_4O_3BF_4$

Kapalı formülüne sahip bileşiğin;

hesaplanan elementel analiz sonucu

C:52.53; H:3.45;

deneysel değerler: C:51.10; H:3.24.

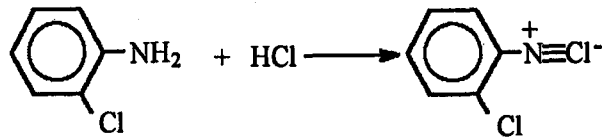


3.2.2 2-Klorbenzen diazonyumtetrafloroborat tuzu ve türevlerinin sentezi

2' -Klor -4-(benziliden -1-naftilamino) azobenzentetraflorobarat tuzu (VIII)

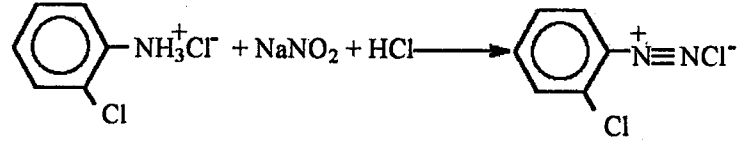
2-Klorbenzendiazyonyum tetrafloroborat tuzunun sentezi

2-Kloranilin (16,92 g., 133.75 mmol) 600 ml'lik bir behere alınarak 133 ml saf su ve derişik hidroklorik asit (15 ml, 410.25 mmol) ilave edilerek beyaz süspanse 2 -kloranilyum çözeltisi elde edildi. Bu çözelti şekil-1'de ki düzeneğe yerleştirilerek 0°C'ye soğutuldu.



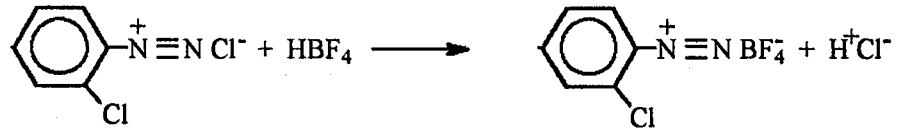
[3-12]

Sodyum nitrit (10.09 g, 146,23 mmol) 70 ml saf suda çözülerek 0°C 'ye soğutulup, damla damla 2-kloranilinyumklorür çözeltisine ilave edildi. Tepkime karışımı manyetik karıştırıcıda diazolama işleminin [3-13]tamamlanması için 45 dk. karıştırıldıktan sonra floroborikasit (27 ml, 133,75 mmol) ilave edilerek karıştırma işlemine 30 dk. daha devam edildi.



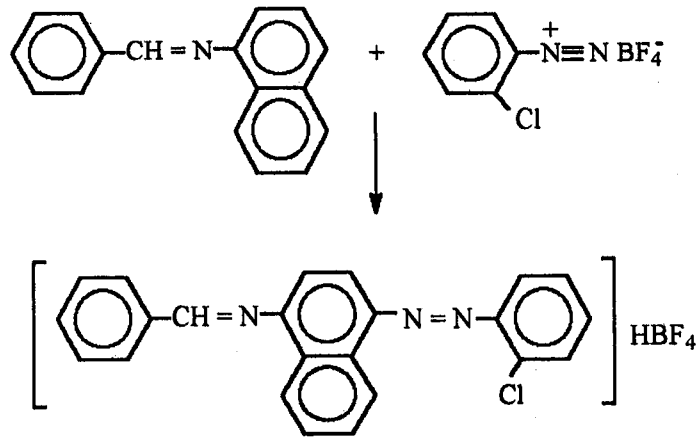
[3-13]

Oluşan 2-klorbenzendiazonyumtetrafloroborat tuzu su trompu ile vakumda süzülerek soğuk metanol ve dietileter ile yıkandı. Ürünün kristallenme işlemi yapılmadan vakumda P_2O_5 üzerinde kurutuldu



[3-14]

Kenetlenme tepkimesi için, benziliden -1- naftilamin (4.62 g., 20 mmol) alınarak asetonitrilde çözüldü. Üzerine katı olarak ilave edilen 2-klorbenzendiazonyum tetrafloroborat tuzu (4.53 g, 20 mmol), diazonyum tuzu çözününceye kadar oda sıcaklığında (max 20°C) manyetik karıştırıcıda yaklaşık 72 saat karıştırıldı. Ürünün çökmesi için ortama dietileter ilave edildi. Süzülerek vakumda kurutulan ürün %48 verimle elde edildi. Asetonitrilde tekrar kristalendirilerek erime noktası 195-196 °C olarak belirlendi. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{ClBF}_4$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analiz sonucu C:60.32; H:3.71 olup, deneysel değerler ise C:61.02; H:3.30 olarak bulundu. Diğer bileşiklerin (IX-XIV) sentezleri de aynı yöntemler uygulanarak yapıldı.



[3-15]

(VIII)

2' -Klor -4-(2-klorbenziliden -1-naftil) amino azobenzentetrafloroborat tuzu (IX)

Kristallendirilme ortamı: Asetonitril-dieter ;

Erime noktası: 202-204 °C

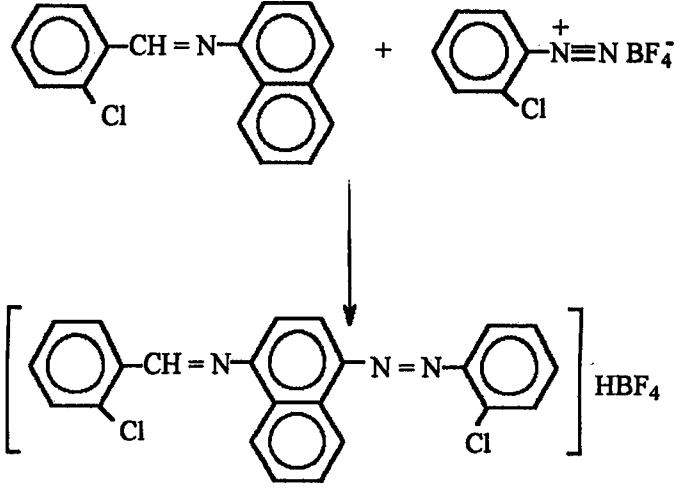
Verim: %65

$C_{23}H_{16}N_3Cl_2BF_4$

Kapalı formülüne sahip olan bileşiğin; hesaplanan elementel analiz sonucu :

C:56.09; H:3.25

deneysel değerler C:56.20; H:3.46



(IX)

[3-16]

2' -Klor -4-(4-klorbenziliden -1-naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzu (X)

Kristallendirilme ortamı: asetonitril

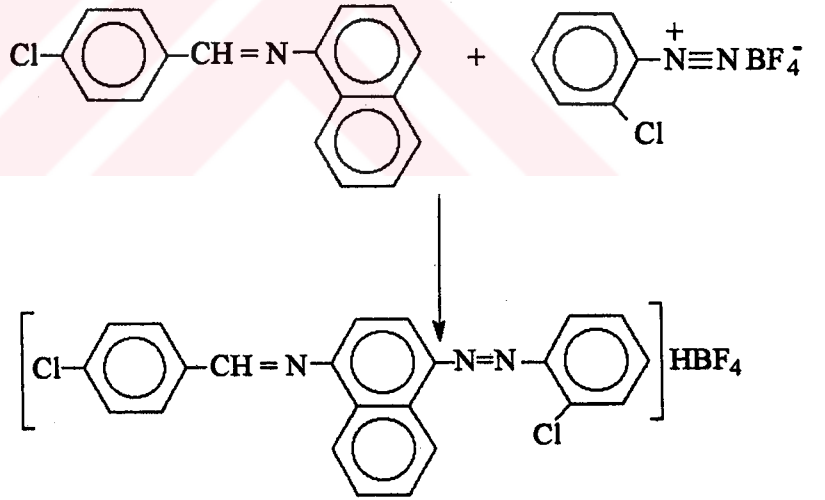
Erime noktası: 208-210 °C

Verim: %57

$C_{23}H_{16}N_3Cl_2BF_4$ Kapalı formülüne sahip olan bileşiğin; hesaplanan elementel analiz sonucu

C:56.09; H:3.25; deneysel

değerler: C:56.03, H:3.51



(X)

[3-17]

2'-Klor -4-(3-nitrobenziliden -1-naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzu (XI)

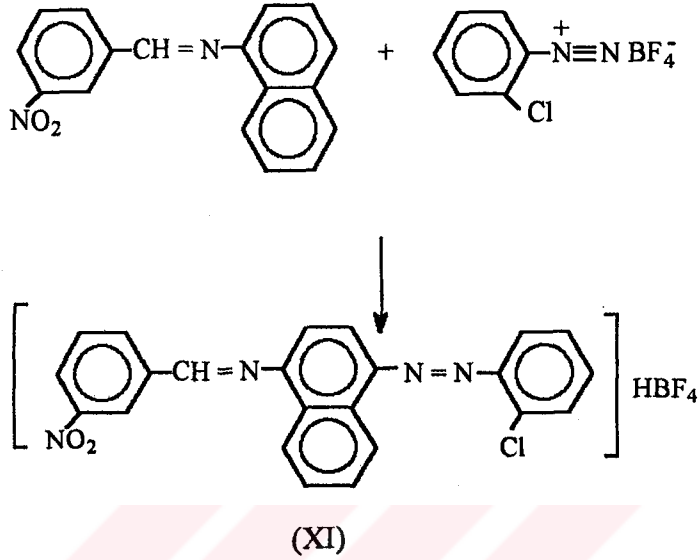
Kristallendirilme ortamı:

asetonitril-benzen

Erime noktası:

220-222 °C

Verim: %42



[3-18]

2'-klor -4-(4-nitrobenziliden -1-naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzu (XII)

Kristallendirilme ortamı:

etilalkol-siklohegzan;

Erime noktası 223-225 °C

Verim %38

$C_{23}H_{16}N_4O_2ClBF_4$ Kapalı

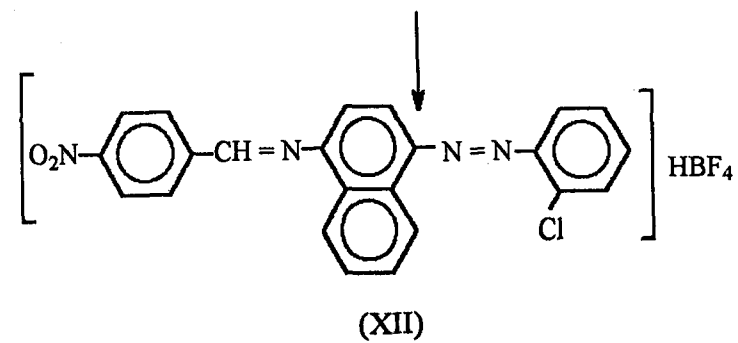
formülüne sahip olan bile-

şiğin; hesaplanan elemen-

tel analiz sonucu C:54.94;

H:3.18;deneyisel değerler

C:53.77; H: 3.53



[3-19]

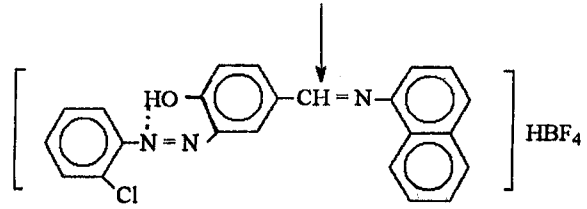
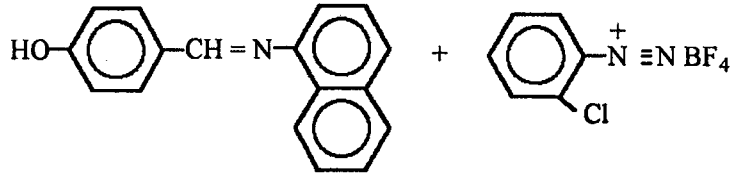
2'-klor -2-(4-hidroksibenziliden -1-naftilamino) azobenzen tetraflorobarat tuzu (XIII)

Kristallendirilme ortamı:

asetonitril

Erime noktası: 199-201 °C

Verim: %40



(XIII)

[3-20]

2'-klor -4-(4-nitrobenzilidenamino) azo benzentetrafloroborat tuzu (XIV)

Kristallendirilme ortamı: izopropilalkol

Erime noktası 169-171 °C

Verim %68

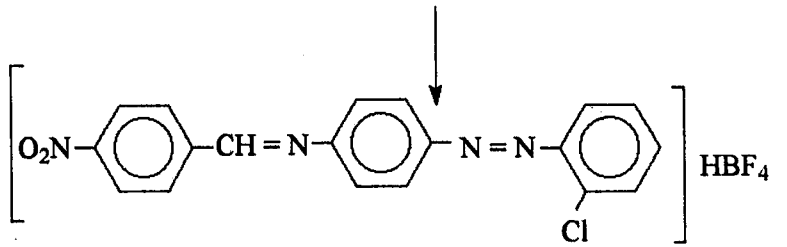
C₁₉H₁₄N₄O₂ClBF₄ Kapalı formü-

lüne sahip olan bileşiğin; hesap-

lanan elementel analiz sonucu;

deneysel değerler

C:50.50; H:3.42



(XIV)

[3-21]

4. BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

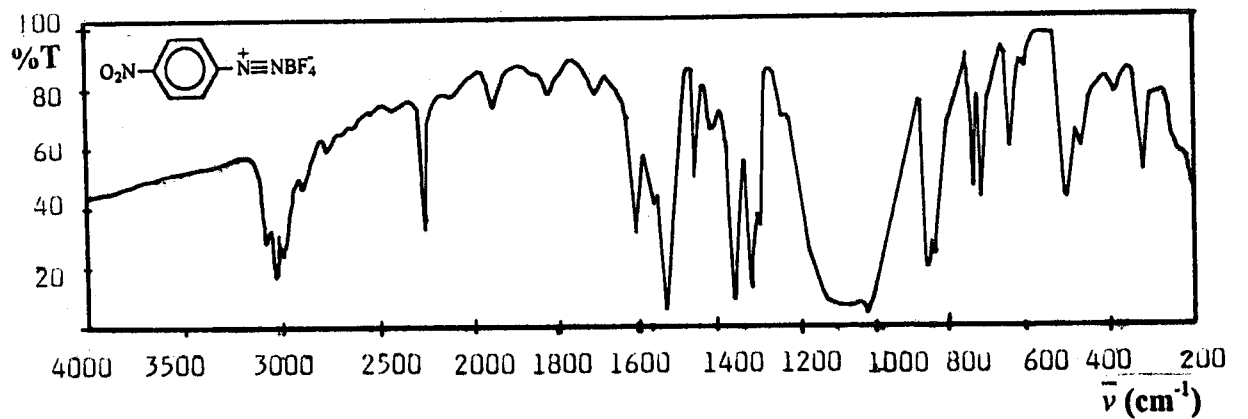
4.1. Infrared (IR) Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, sentezlenen boyarmaddelerin IR spektrumları KBr ile disk haline getirilip kaydedilen spektrumların incelenmesi sonucu bileşiklerdeki bazı gruplara ait karakteristik pikler belirlendi.

Sentez edilen bileşikler Schiff bazlarına diazonyum tuzlarının kenetlenmesi sonucu hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında 2300 cm^{-1} civarında diazonyum grubuna ait $\text{N}\equiv\text{N}^+$ gerilme titreşiminin kaybolması, bunun yanında azo ve azometin fonksiyonel gruplarına ait absorpsiyon piklerinin sırasıyla 1432 cm^{-1} - 1412 cm^{-1} ve 1683 cm^{-1} - 1604 cm^{-1} arasında gözlenmesi, istenilen bileşiklerin sentezlendiğini göstermektedir. Gerek azo gerekse azometin gruplarının absorpsiyon pikleri bileşiklerde bulunan sübsitüentlerin kendileri veya yerlerinin değişmesiyle çok bariz bir şekilde değişme göstermese de absorpsiyonların yerinin değiştiği gözlenmiştir. IR spektrumunda molekülde bulunan fonksiyonel grupların absorpsiyonuna etki eden elektronik etkiler indüktif ve rezonans etkileridir. Indüktif etki ile halkadan ne kadar fazla elektron çekiliyorsa fonksiyonel grubun absorpsiyonu yüksek frekansa, rezonans etki ile fonksiyonel gruba ne kadar çok elektron veriliyorsa absorpsiyon o kadar düşük frekansa kayacaktır (75).

o-Hidroksi azobenzen türevi olan boyarmaddelerin IR spektrumlarında 3500 cm^{-1} civarında gözlenmesi gereken pik ya hiç gözlenmemekte ya da aşırı derecede yayvan olarak görülmektedir. Bu durum molekül içi hidrojen bağının bir sonucudur.

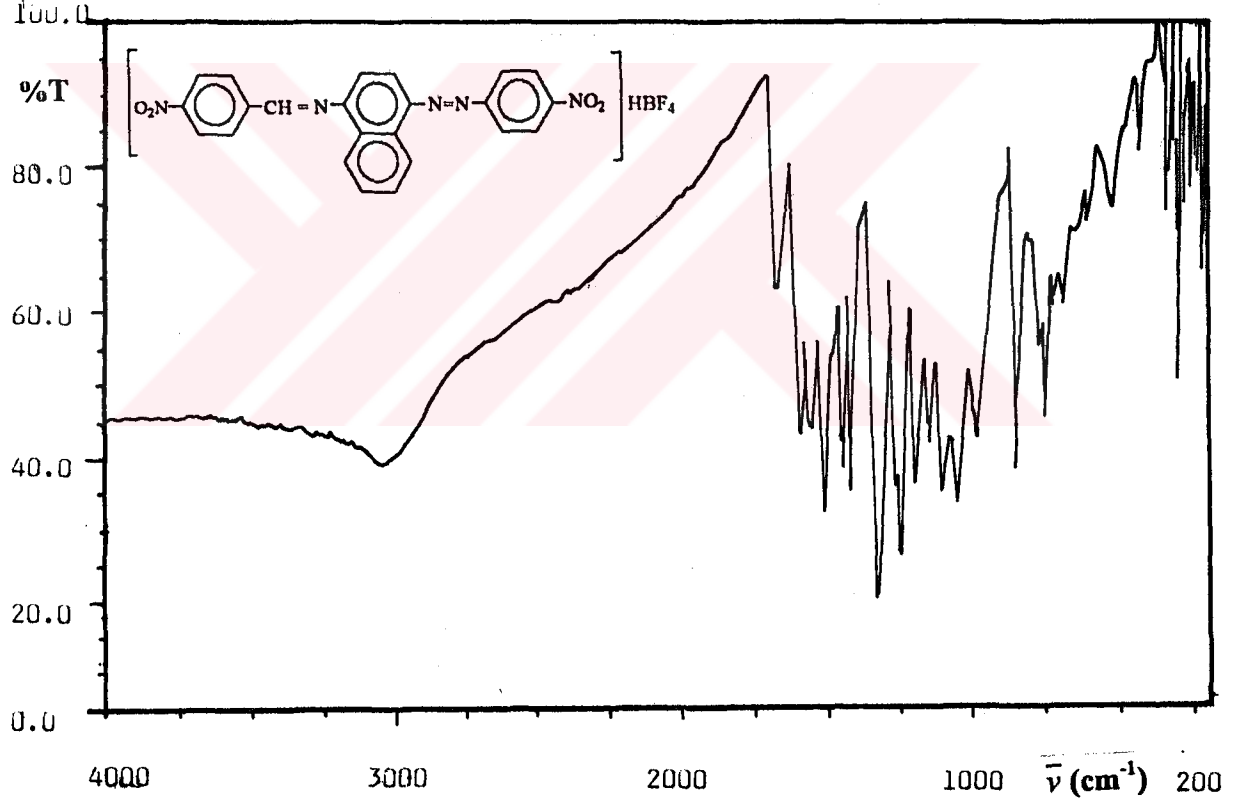
4-Nitrobenzen diazonyumtetrafloroborat tuzunun IR spektrumu (Şekil 4.1) incelendiğinde; $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki absorpsiyonlar aromatik C-H titreşimleri, 2300 cm^{-1}



Şekil 4.1. 4-Nitro benzendiazyumtetrafloroborat tuzunun IR spektrumu

deki keskin pik diazonyum iyonunun $\text{N}^+\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri, $1600\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik $\text{C}=\text{C}$ titreşimleri, 1540 cm^{-1} ve 1360 cm^{-1} absorpsiyonlar ise nitro grubunun $\text{N}=\text{O}$ gerilme titreşimlerine ait olduğu belirlendi.

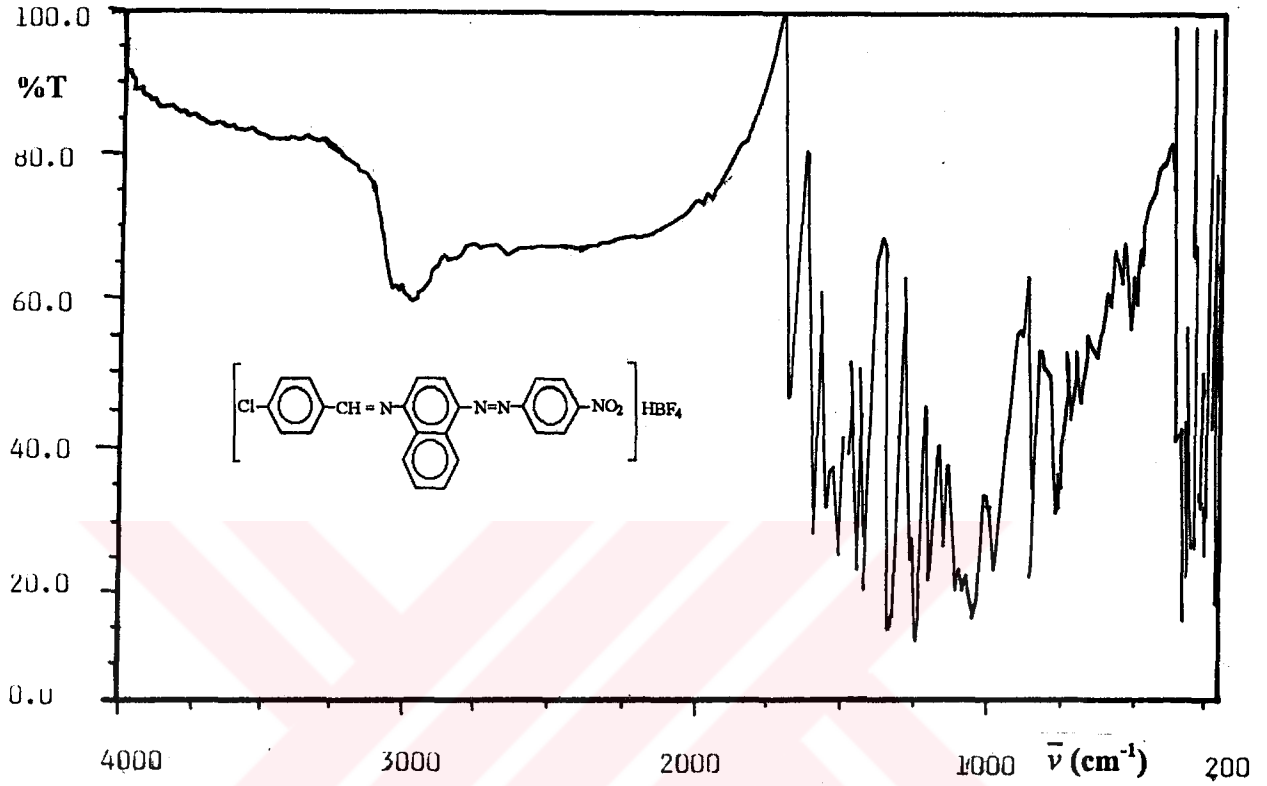
4'-nitro -4-(4- nitrobenziliden -1- naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (V) IR spektrumunda (Şekil 4.2), 2300 cm^{-1} civarında diazonyum grubuna ait $\text{N}^+\equiv\text{N}$ gerilme titreşiminin kaybolduğu ve 1682 cm^{-1} de azometin grubuna ait $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimi, 1606 cm^{-1} de azo ve azometin grubu ile halka arasındaki konjugasyondan kaynaklanan $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ ve $\text{N}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ titreşimleri, 1430 cm^{-1} de azo grubuna ait $\text{N}=\text{N}$ - gerilme titreşimleri, 1573 cm^{-1} ve 1331 cm^{-1} de nitro grubuna ait $\text{N}=\text{O}$ titreşimleri olduğu belirlendi. Bulunan bu absorpsiyon değerlerinin literatürlerle de uygun olduğu görülmüştür (76,77).



Şekil 4.2. 4'-nitro -4- (4-nitrobenziliden -1- naftalamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (V) IR spektrumu

4-Klorbenziliden -1- naftilamin ve 4-nitrobenzen diazonyumtetrafloroborat tuzundan sentezlenen 4'-nitro-4-(4-klorbenziliden -1-naftilamino) azobenzentetraloroborat tuzunun IR spektrumunda (Şekil 4.3), diazonyum grubuna ait $\text{N}^+\equiv\text{N}$ 2300 cm^{-1} deki keskin pikin kaybolduğu, azometin grubunun $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimleri 1679 cm^{-1} de , azo ve azometin grubu ile aromatik halka arasındaki konjugasyondan kaynaklanan $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ ve $\text{N}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ titreşimleri

1601 cm^{-1} de, azo grubuna ait $-\text{N}=\text{N}-$ gerilme titreşimleri 1432 cm^{-1} de 1036 cm^{-1} deki pik ise aromatik C-Cl titreşimlerine ait olduğu belirlendi.

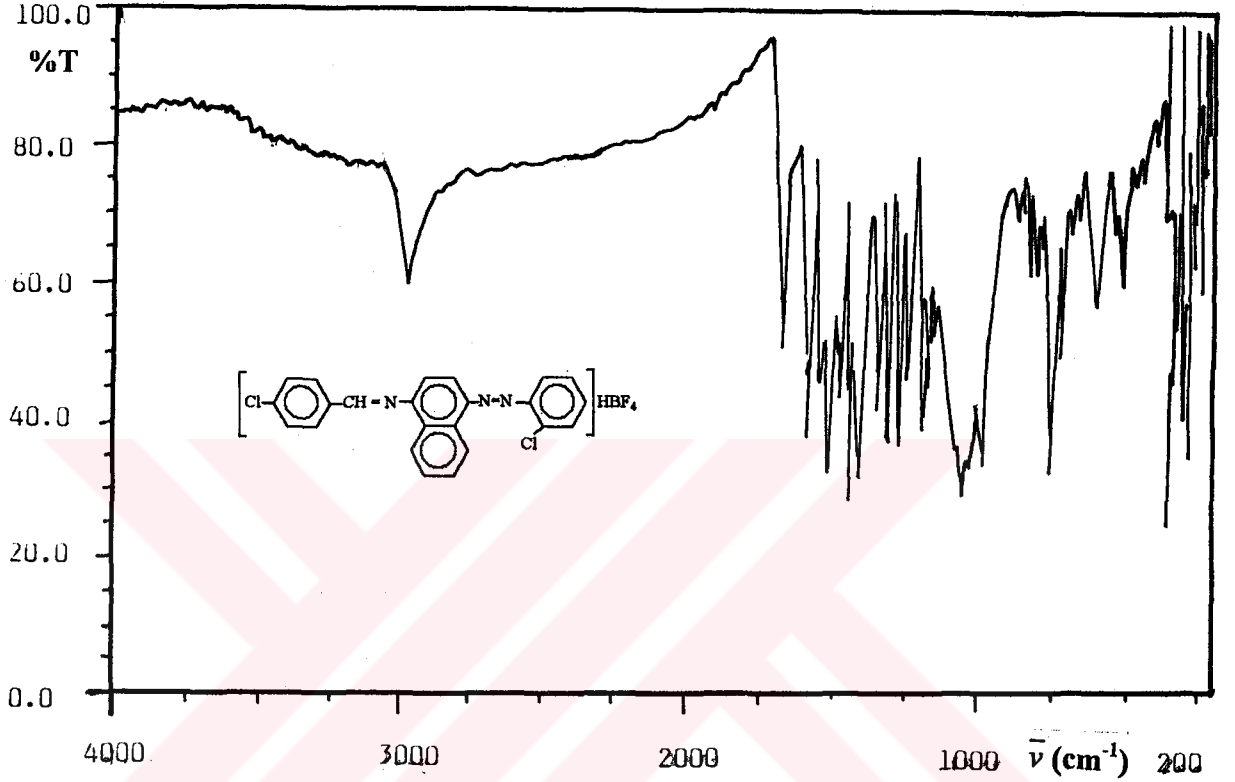


Şekil 4.3 4'-Nitro-4-(4-klorbenziliden -1 naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (III) IR spektrumu

4'-Nitro-4-(4-nitrobenziliden -1- naftalamino) azobenzentetrafloroborat tuzu(V) ile 4'-nitro-4-(4-klorbenziliden -1 naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzu (III) ile karşılaştırıldığında; bileşiklerde sadece azometin halkasındaki sübsitüentlerin değiştiği görülmektedir. $p\text{-NO}_2$ ve $p\text{-Cl}$ sübsitüentlerinin azometin grubunun frekansına etkisinin çok fazla olmadığı, (V) nolu bileşik için azometin grubunun titreşim frekansı 1682 cm^{-1} de, (III) nolu bileşikte ise azometin grubunun titreşim frekansı 1679 cm^{-1} absorpsiyonları görülmektedir. Bu fark nitro grubunun hem indüktif, hem rezonans etkisiyle elektron çekmesinden dolayı azometin grubunun C=N bağı kuvvetleneceğinden titreşim frekansını artırarak yüksek frekansta gözlenmesine neden olur. Klor atomu rezonans etkisiyle azometin grubu üzerinde elektron yoğunluğunu artıracığından C=N çift bağı $\text{Ar}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}$ rezonans gereğince zayıflayacak ve absorpsiyon daha düşük frekansta olacaktır.

2'-Klor-4-(4-klorbenziliden -1- naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (X) IR spektrumu (Şekil 4.4) incelendiğinde, diazonyum grubuna ait $-\text{N}\equiv\text{N}$ gerilme titreşiminin

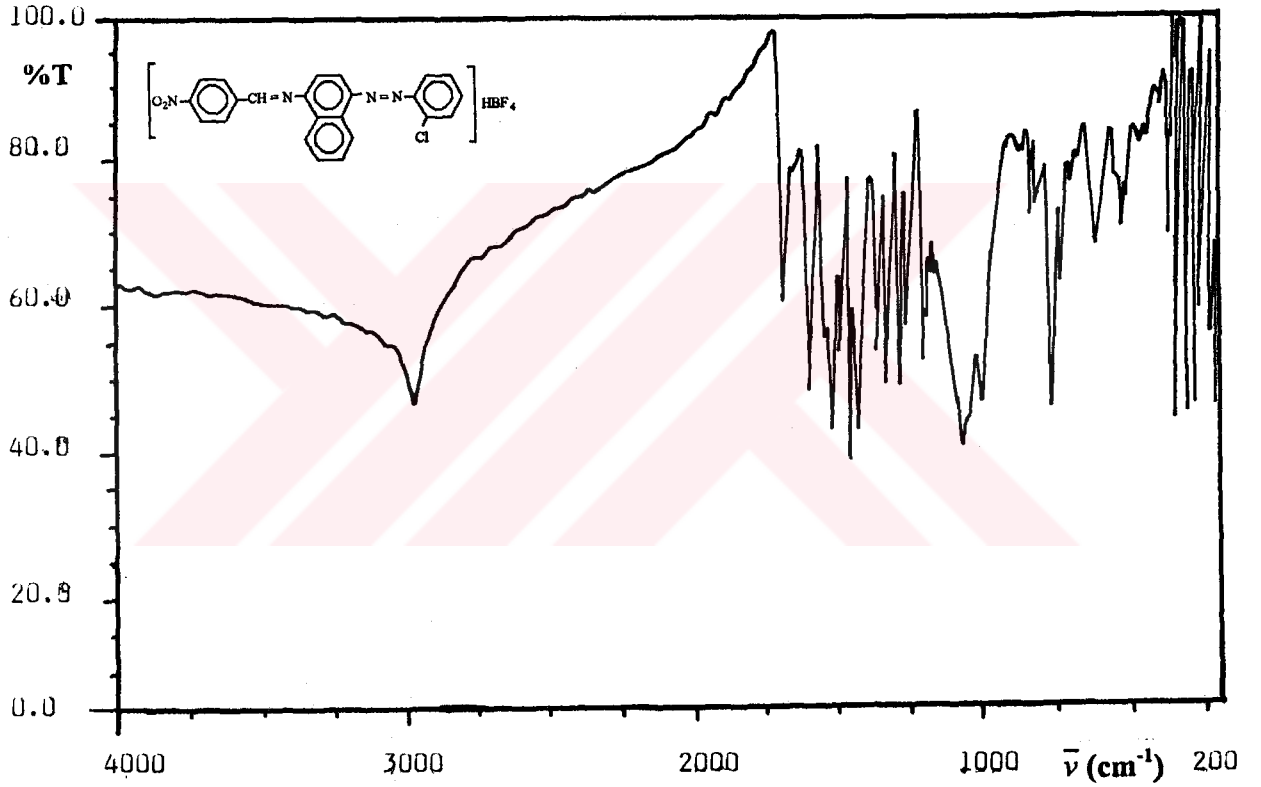
2300 cm^{-1} de civarında kaybolduğu, azometin grubunun $-\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimleri 1679 cm^{-1} de, azo ve azometin grubu ile halka arasındaki konjugasyondan kaynaklanan $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ titreşimleri 1601 cm^{-1} de, aromatik $\text{C}-\text{Cl}$ titreşimleri 1037 cm^{-1} de belirlendi.



Şekil 4.4. 2'-Klor-4-(4-klorbenziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (X) IR spektrumu

4'-Nitro-4-(4-klorbenziliden -1 naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzu (III) ile 2'-klor-4-(4-klorbenziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzu (X) bileşikleri karşılaştırıldığında, bileşiklerde sadece azo grubu bulunan halkadaki sübsitüentin hem kendisi hem de pozisyonun değiştiği görülmektedir. Azo grubuna göre $p\text{-NO}_2$ ve $o\text{-Cl}$ sübsitüentlerinin azo grubunun $-\text{N}=\text{N}-$ gerilme titreşimlerine etkisi farklı olacaktır. Burada da, şekil 4.2 ve şekil 4.3'ün karşılaştırmasına benzer bir karşılaştırma yapılırsa, $p\text{-NO}_2$ bulunan bileşiğin $-\text{N}=\text{N}-$ titreşim frekansı $o\text{-Cl}$ bulunan bileşiğin $-\text{N}=\text{N}-$ titreşim frekansından büyük olması beklenir. $p\text{-NO}_2$ bulunduran bileşik için $-\text{N}=\text{N}-$ titreşimi 1432 cm^{-1} $o\text{-Cl}$ türevi için $-\text{N}=\text{N}-$ titreşimi 1422 cm^{-1} olarak belirlenmesi bu düşüncayı doğrulamaktadır.

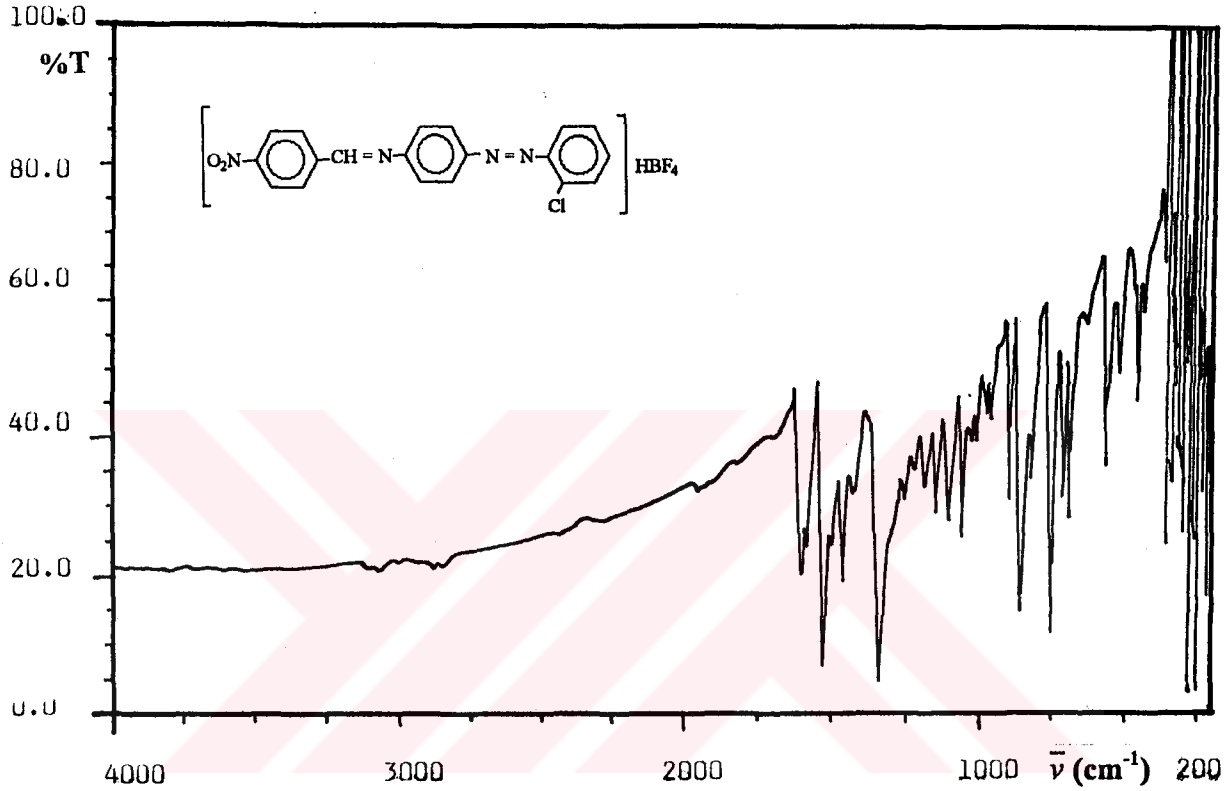
2'-Klor -4-(4-nitrobenziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (XII) IR spektrumunda(Şekil 4.5) 2300 cm^{-1} civarında diazonyum grubuna ait $\text{-N}\equiv\text{N}$ absorpsiyon pikinin kaybolduğunu göstermektedir. Ayrıca, 1683 cm^{-1} deki absorpsiyonun azometin grubuna ait $\text{C}=\text{N}$ titreşimi, 1606 cm^{-1} ve 1595 cm^{-1} de omuz şeklinde iki pikin azo ve azometin grubu ile halka arasındaki konjugasyondan kaynaklanan $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ ve $\text{N}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ titreşimleri, 1429 cm^{-1} deki absorpsiyonun azo grubunun $\text{-N}=\text{N}-$ titreşimini, 1540 cm^{-1} ve 1331 cm^{-1} deki keskin piklerin nitro grubunun $\text{N}=\text{O}$ titreşimleri, 1039 cm^{-1} de görülen omuz şeklindeki pik ise aromatik $\text{C}-\text{Cl}$ titreşimi olduğu belirlendi.



Şekil 4.5. 2'-Klor-4-(4-nitrobenziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (XII) IR spektrumu

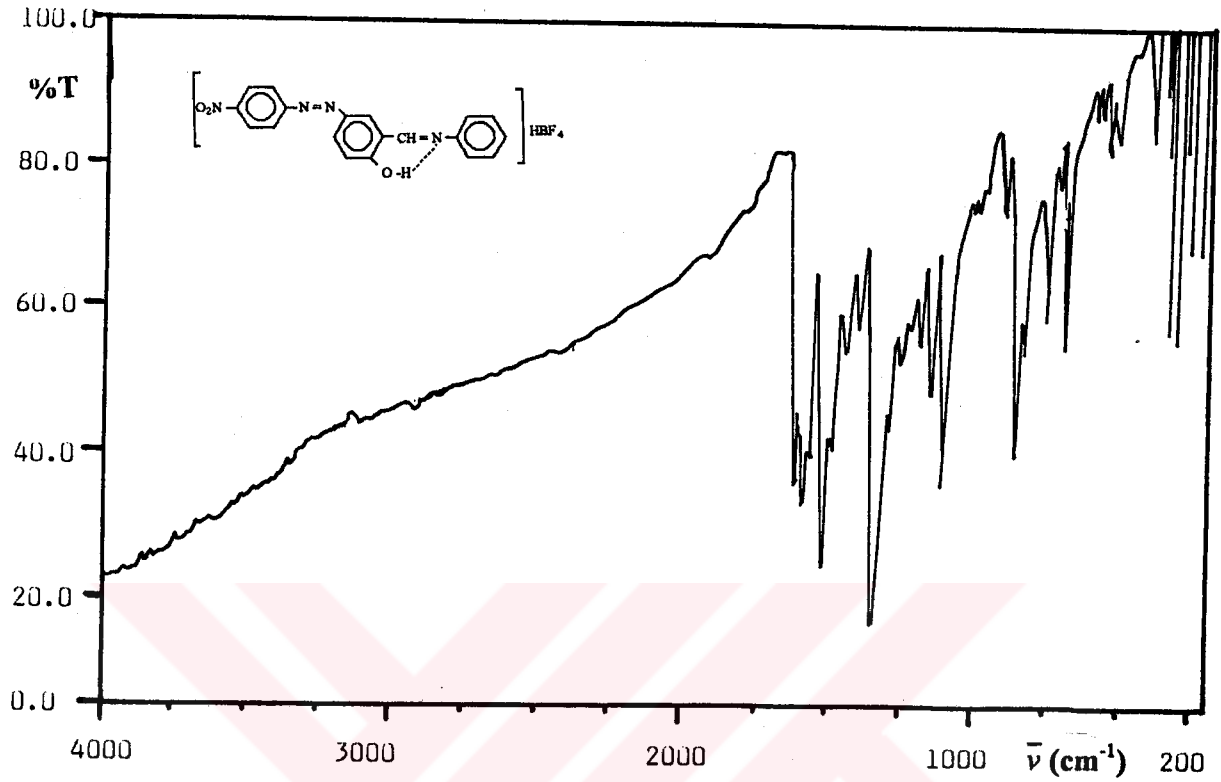
4-Nitrobenzilidenaniline -2-klorbenzendiazyonyum tuzunun kenetlenmesi sonucu oluşan 2'-klor -4-(4-nitrobenzilidenamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (XIV) IR spektrumunda (Şekil 4.6) 2300 cm^{-1} deki diazonyum grubuna ait pik kaybolmuştur. 1604 cm^{-1} deki azometin grubunun $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimine 1585 cm^{-1} deki pikin azo ve azometin grubu ile aromatik halka arasındaki konjugasyondan kaynaklanan $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ ve $\text{N}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ titreşimlerine ait pikler olup diğer türevlerden farklı olarak bu pikler tamamen ayrılmayarak dublet şeklinde

görülmektedir. Bu durum azometin grubu ile aromatik halka arasındaki konjugasyonun çok fazla olduğunu göstermektedir. Azo grubuna ait $-N=N-$ gerilme titreşimleri 1428 cm^{-1} de, nitro grubunun $N=O$ gerilme titreşimleri, 1546 cm^{-1} ve 1340 cm^{-1} de, ayrıca aromatik $C-Cl$ grubuna ait absorpsiyonun ise 1066 cm^{-1} de olduğu belirlendi.



Şekil 4.6. 2'-Klor-4-(4-nitrobenzilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (XIV) IR spektrumu

4'-Nitro-4-(Salisilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzuna (VII) ait IR spektrumu (Şekil 4.7) incelendiğinde, 3500 cm^{-1} civarında OH grubuna ait pikin bulunmaması azometin grubunun azotu ile OH grubunun molekül içi hidrojen bağı yaptığını göstermektedir. Azometin grubu ile hidroksil grubu arasındaki hidrojen bağından dolayı azometin grubunun absorpsiyonu 2'-klor 4-(4-nitrobenzilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzuna (XII) ait azometin grubunun $C=N$ titreşim frekansından daha yüksek frekansa kaymış olduğu gözlemlendi. Bu bileşiğe ait diğer absorpsiyonlar; 1623 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} ve 1352 cm^{-1} olup sırasıyla $C=N$, $C=N/C=C$ ve $N=N/C=C$, $-N=N-$ ve $N=O$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Sentezlenen diğer bileşiklere ait karakteristik IR titreşim frekansları Tablo 4.1 'de verilmiştir.



Şekil 4.7. 4¹-Nitro-4-(salisilidenamino) azobenzen tetrafloroborat tuzunun (VII) IR spektrumu

Tablo 4.1. Sentezlenen (I-XIV) bileşikleri karakteristik IR titreşim değerleri (cm⁻¹)

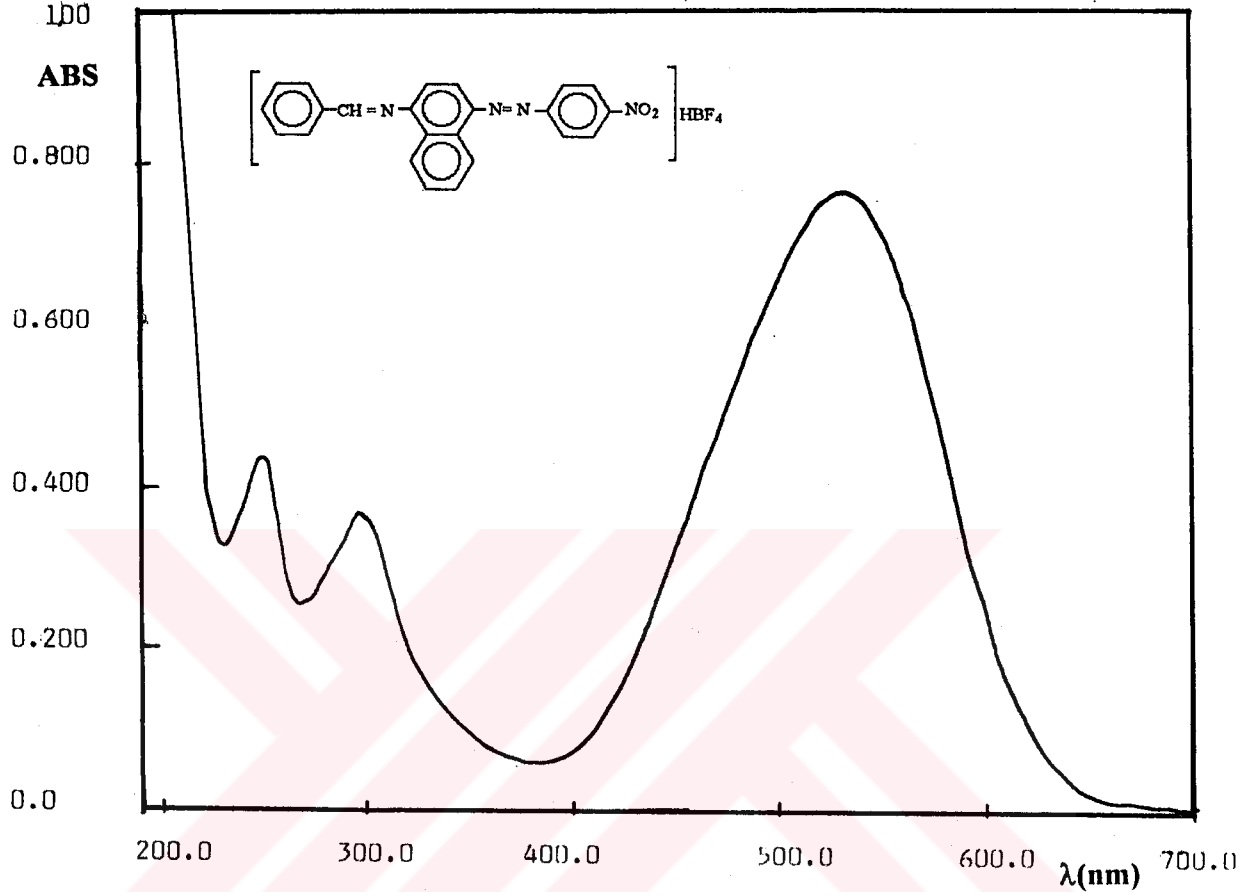
Bileşik	C=N	N=N/C=C C=N/C=C	-N=N-	O-H	N=O	=C-Cl
I	1679	1610	1422	--	1550-1332	--
II	1672	1606	1425	--	1562-1337	1033
III	1679	1601	1432	--	1561-1343	1036
IV	1676	1610	1412	--	1566-1340	--
V	1682	1606	1430	--	1573-1331	--
VI	1634	1601	1416	3273 yayvan	1558-1330	--
VII	1623	1590	1449	--	1525-1352	--
VIII	1679	1610-1600	1422	--	--	1037
IX	1679	1601	1423	--	--	1036
X	1679	1601	1422	--	--	1037
XI	1679	1601	1422	--	1531-1363	1039
XII	1683	1606-1595	1429		1540-1331	1038
XIII	1677	1612-1601	1438	3191-3164 yayvan	--	1036
XIV	1604	1585	1429	--	1546-1340	1037

4.2. Ultraviole - Visible (UV-Vis) Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen azoazometin boyarmaddelerinin UV-Vis spektrumları absolü alkol içerisinde kaydedilerek, azo ve azometin gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin absorpsiyon değerleri belirlendi. $-N=N-$ kromofor grubunun yasaklanmış olan $n \rightarrow \pi^*$ geçişi o-hidroksi azo bileşiklerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden etkilendiği için bu absorpsiyon $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin yanında gözlenir. Sentezlenen azo-azometin bileşiklerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde azometin grubuna ait zayıf $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 283 -297 nm arasında, azo grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ise oldukça uzun dalga boyuna kayarak 457 -530 nm arasında gözlemlendi. Hemen hemen tüm bileşiklerde azo grubunun bulunduğu halkada sübsitüentin değişmesiyle UV-Vis spektrumlarında farklılık meydana gelmesine rağmen azometin grubunun bulunduğu halkada sübsitüentin kendisi veya yerinin değişmesiyle fazla bir farklılık olmadığı belirlendi. Özellikle 4-nitrobenzendiazonyumtetrafloroborat tuzundan oluşan boyarmaddelerin azo ve azometin kromofor gruplarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin, 2-klorbenzendiazonyumtetrafloroborat tuzundan oluşan boyarmaddelerin azo ve azometin gruplarına ait geçişlerinden daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlemlendi. Hidroksil grubu bulunduran azo-azometin bileşiklerinde hidroksil grubu ile azot arasında molekül içi hidrojen bağı oluştuğunu UV-Vis spektrumları da göstermektedir. Hidrojen bağından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin yanında omuz şeklinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişini birbirinden ayırmak için etanoldeki boyarmadde çözeltilerine saf su ilave edilerek geçişler belirginleştirildi.

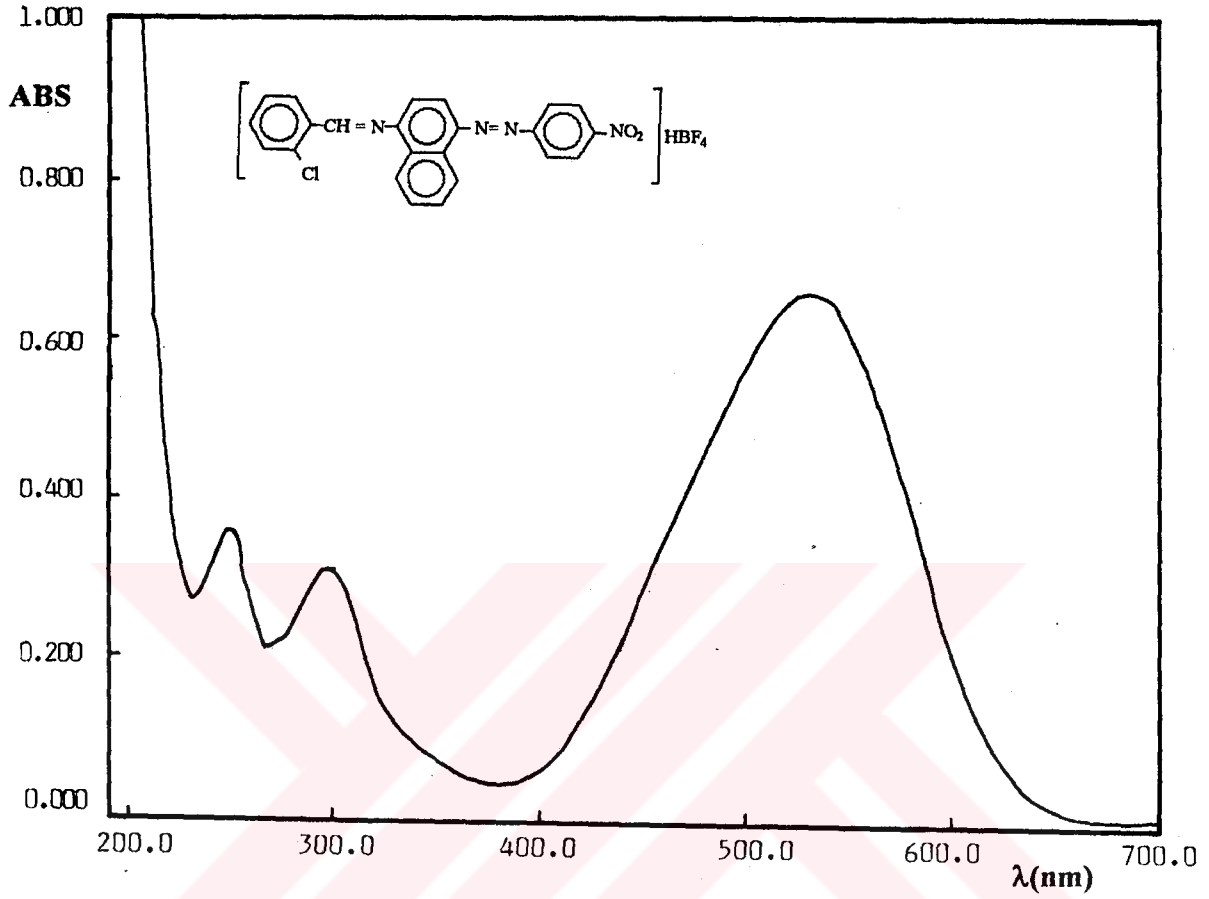
Gerek monoazo gerekse azo-azometin bileşiklerinde azo grubu bulunan halkada elektron çekici grupların bulunması ile azo grubunun piki uzun dalga boyuna kayma gösterdiği daha önceki yapılan çalışmalardan anlaşılmıştır(79-82). Nitro grubu elektron çekici bir grup olup hem indüktif hem de rezonans etki ile halkadan elektron çeker. Klor atomu ise daha çok rezonans etki ile halkanın elektron yoğunluğunu artırır. Azo grubunun absorpsiyonunda sübsitüent etkisi çok bariz bir şekilde olmasa da nitro grubu içeren azo-azometin bileşiklerinde azo grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi daha uzun dalga boyunda kaymıştır. Klor atomu içeren azo-azometin bileşiklerinde ise azo grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi daha kısa dalga boyunda olduğu gözlemlenmiştir.

4'-Nitro-4-(benziliden -1-naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzunun (I) UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.8) azometin grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 297 nm de azo grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 530 nm de olduğu belirlendi.



Şekil 4.8. 4'-Nitro-4-(benziliden-1-naftilamino) azobenzenetetrafluoroborat tuzunun (I) UV-Vis spektrumu

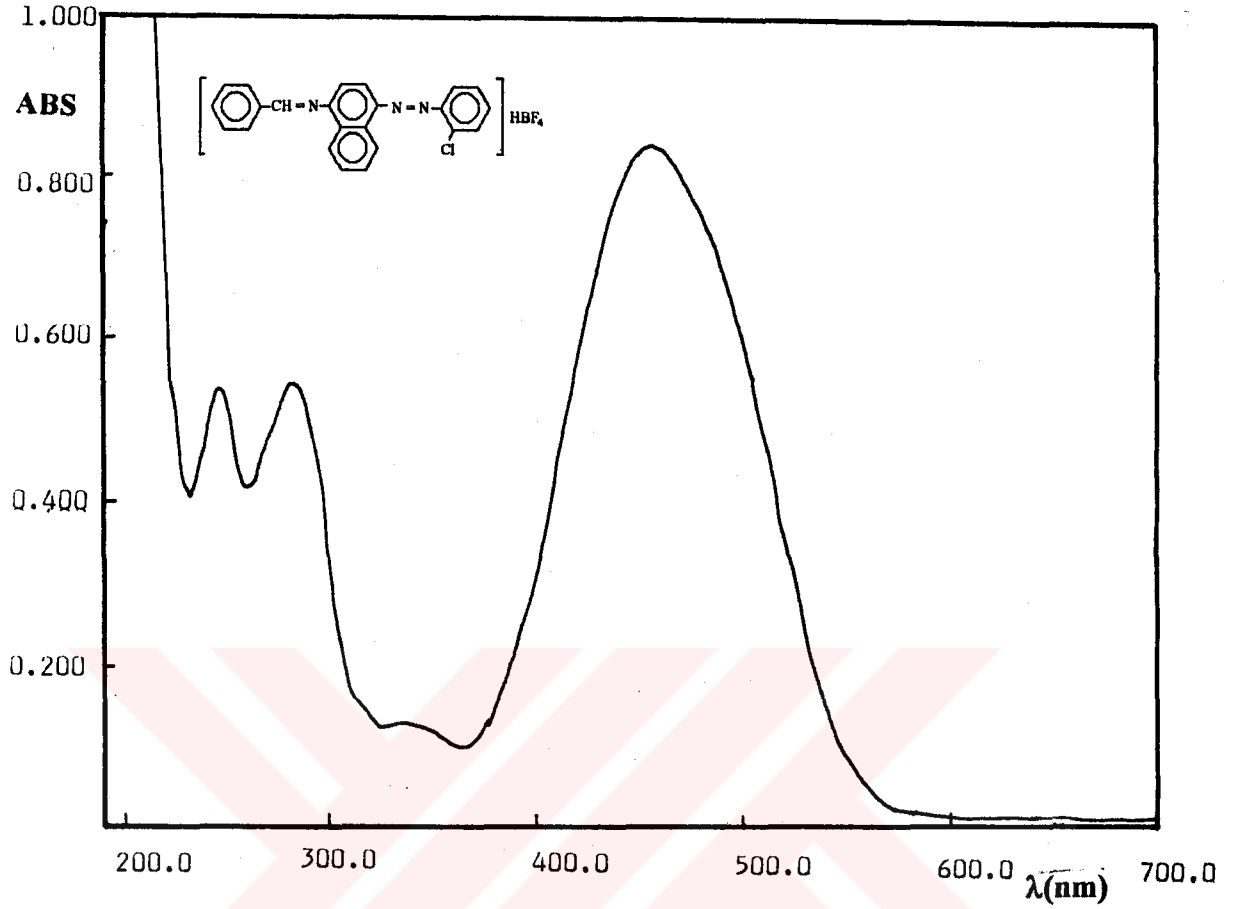
2-Klorbenziliden-1-naftilamin ile 4-nitro benzendiazonyumtetrafluoroborat tuzundan oluşan 4'-nitro-4-(2-klorbenziliden-1-naftilamino) azobenzenetetrafluoroborat tuzunun (II) UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.9) azometin grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 297 nm de ve azo grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 530 nm olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.9. 4'-Nitro -4-(2-klorbenziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (II) UV-Vis spektrumu

4'-Nitro -4 -(benziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzu (I) ile 4'-nitro-4-(2-klorbenziliden -1-naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (II) UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında azometin halkasındaki sübsitüentin değişmesiyle $\pi \rightarrow \pi^*$ absorbsiyon piklerinin değişmediği görüldü.

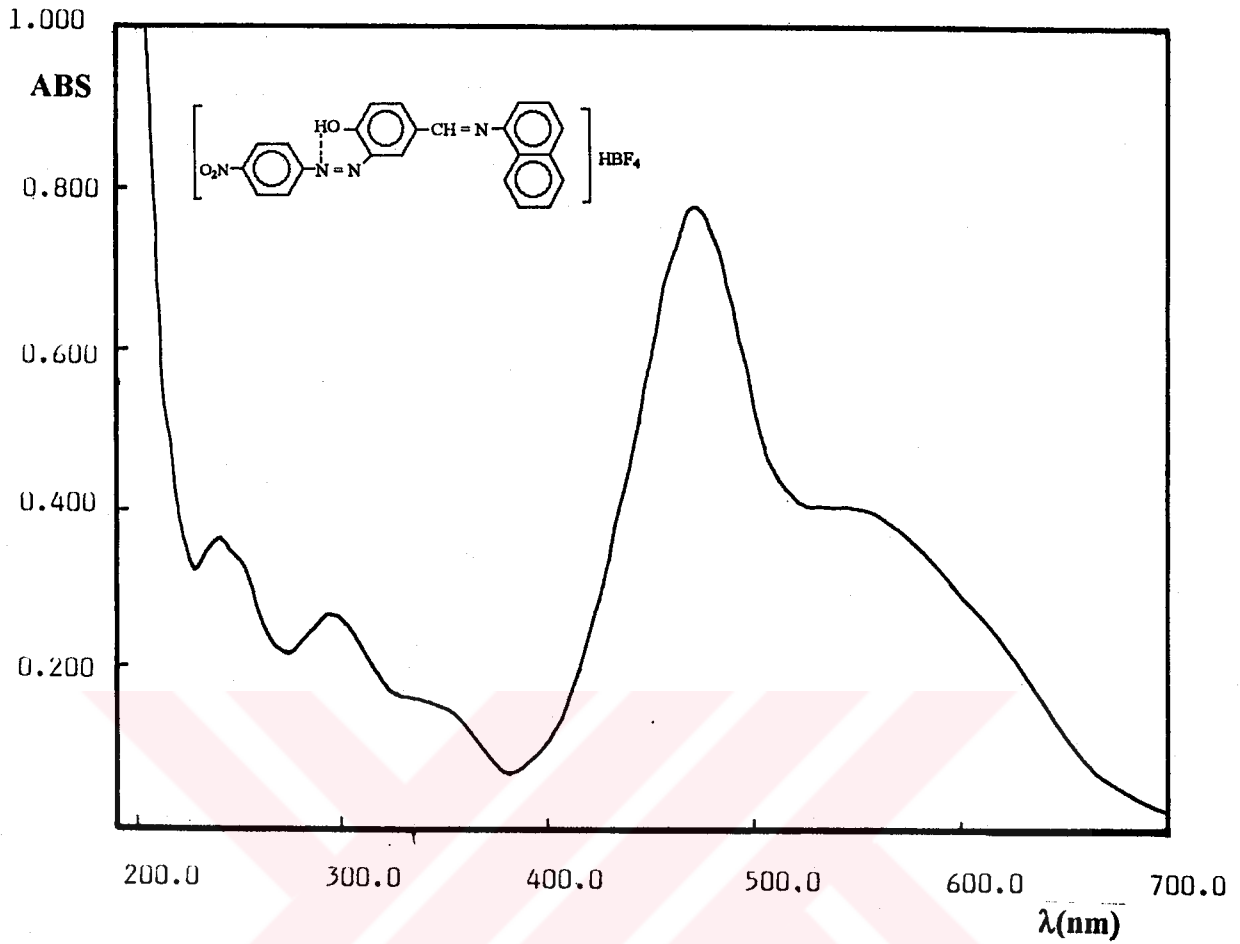
2' -Klor -4- (benziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (VIII) UV-Vis spektrumunda(Şekil 4.10) azometin grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 283 nm ve, $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 336 nm'de çok zayıf bir absorbsiyon olarak gözlenirken, azo grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 456 nm olup $n \rightarrow \pi^*$ geçişi yasaklanmış olduğundan gözlenememiştir.



Şekil 4.10 2'-Klor -4- (benzeliden -1- naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzunun (VIII) UV-Vis spektrumu

4'-Nitro -4-(benziliden -1- naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzu (I) ile 2'-klor-4-(benzeliden -1- naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzu(VIII) karşılaştırıldığında bu bileşiklerin azometin kısmı aynı, azo kısmı ise farklıdır. Azo grubunun bağlı olduğu benzen halkasında sübsitüentin değişmesiyle absorbsiyon piklerinin dalga boylarında belirgin farklılıklar olduğu görüldü. I' nolu bileşiğin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.8) azo grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 530 nm de gözlenirken VIII 'nolu bileşiğin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.9) azo grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 456 nm gözlenmesi azo grubuna sübsitüent etkisinin olduğunu göstermektedir.

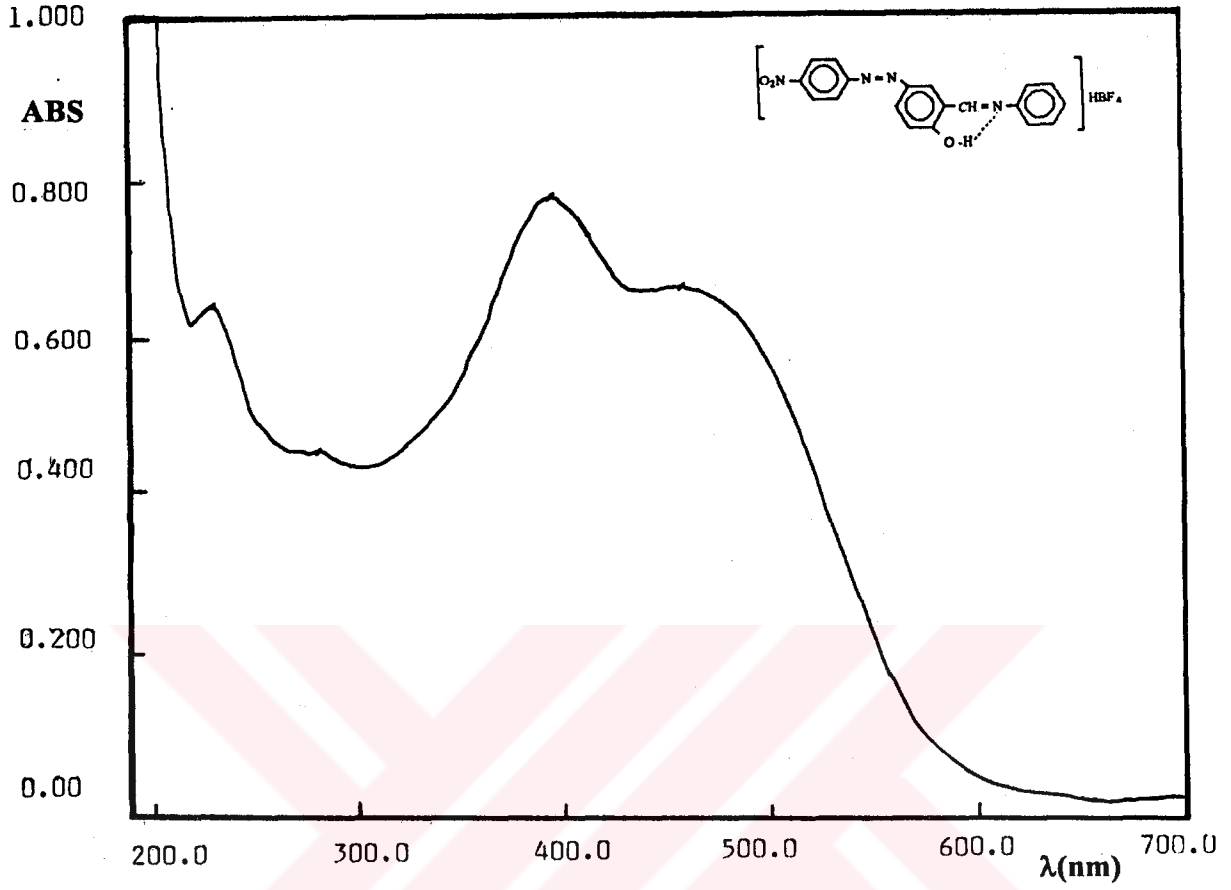
4'-Nitro-2- (4-hidroksibenziliden -1- naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzunun (VI) UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.11) azometin grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 297 nm , $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 340 nm de gözlenirken, azo grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 472 nm'de $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise yasaklanmış olmasına rağmen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden etkilenecek 522 nm de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin hemen yanında omuz şeklinde bir pik olarak gözlemlendi.



Şekil 4.11 4'-Nitro-2-(4-hidroksibenziliden-1-naftilamino) azobenzentetrafloro borat tuzunun (VI) UV-Vis spektrumu

4'-Nitro-4-(Salisilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (VII) UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.12) azometin grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin 280 nm de ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin 394 nm olduğu, azo grubunun ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin 457 nm'de olduğunu göstermektedir. Azo grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişi de yasaklı olduğundan gözlenemedi.

Sentezlenen diğer bileşiklerdeki azo ve azometin kromofor gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri Tablo 4.2 'de verilmiştir



Şekil 4.12 4'-Nitro-4-(Salisilidenamino) azobenzen tetrafloroborat tuzunun (VII) UV-Vis Spektrumu

Tablo 4.2. Sentezlenen (I-XIV) bileşiklerinin UV-Vis absorpsiyon değerleri

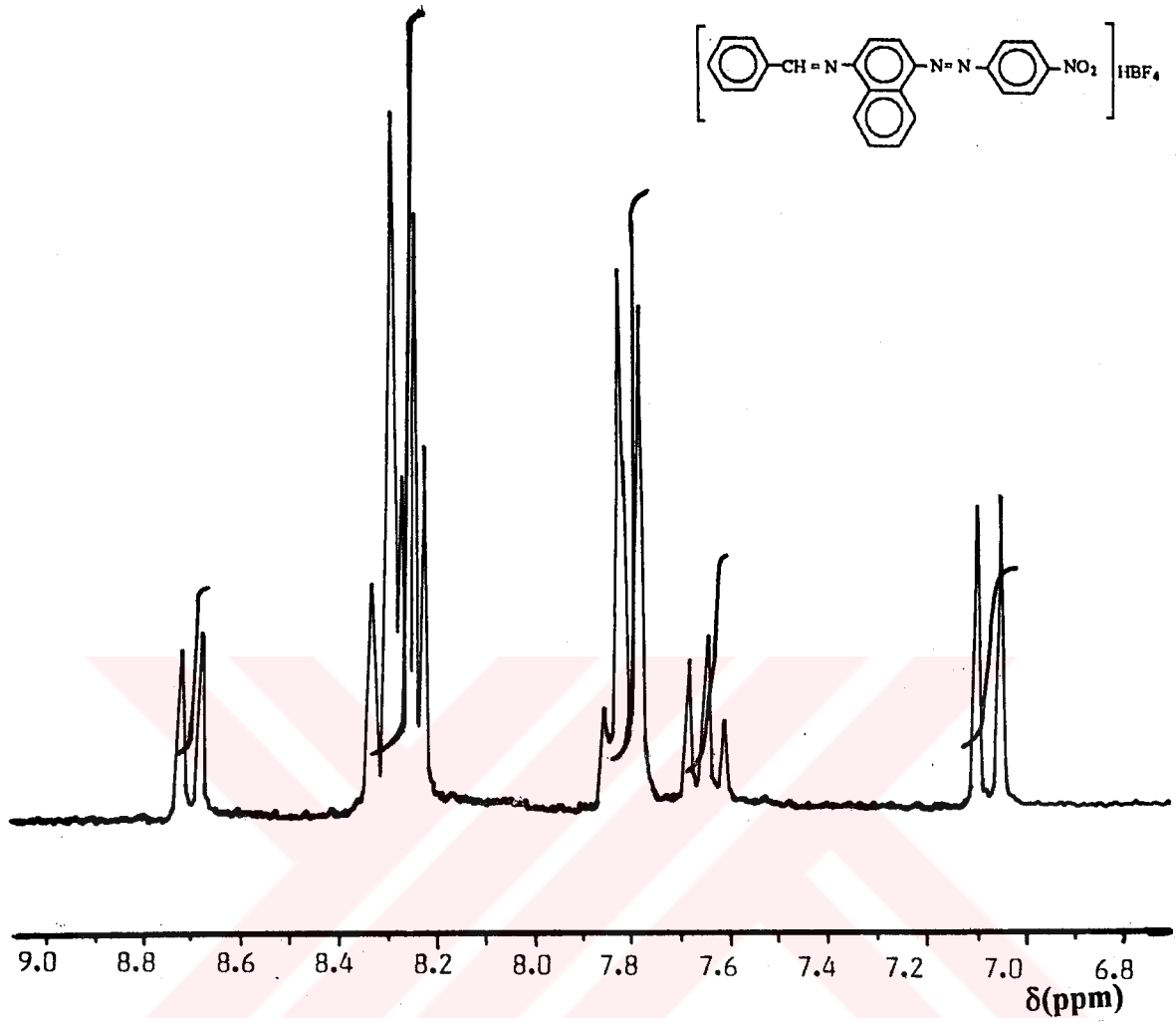
Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi$ (nm)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi$ (nm)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)
I	297	-	530	-	VIII	283	336	456	-
II	297	-	530	-	IX	283	-	458	-
III	297	-	530	-	X	283	-	457	-
IV	297	-	530	-	XI	283	-	457	-
V	297	-	530	-	XII	283	339	457	-
VI	293	340	475	522	XIII	283	-	457	-
VII	283	394	457	-	XIV	305	-	368	-

4.3. Nükleer Mağnetik Rezonans (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen azo-azometin boyarmaddelerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d_6 içerisinde kaydedildi. Bu bileşiklerde sadece aromatik protonlar olup bu protonların rezonansa geldiği bölge 8.9-6.8ppm aralığında olduğundan dolayı bu bölgeyi daha ayrıntılı inceleyebilecek şekilde ^1H -NMR spektrumları alındı. ^{13}C -NMR spektrumları ise ^1H -NMR spektrumlarında olduğu gibi sadece aromatik halka karbonları olduğundan spektrumlar 165 ppm ile 105 ppm arasında, hidroksil grubu içeren türevlerinin ^1H -NMR spektrumları 12.0-6.8 ppm ve ^{13}C -NMR spektrumları ise 175 ppm ile 105 ppm aralığında kaydedildi.

Sentezi gerçekleştirilen azo-azometin bileşikleri (I-XIV) ^1H -NMR spektrumlarında azometin grubunun bulunduğu halkadaki sübsitüentin kendisi veya pozisyonunun değişmesiyle spektrumun şeklinde farklılık olmadığı halde, IR ve UV-Vis spektrumlarında olduğu gibi azo grubunun bulunduğu halkada sübsitüentin değişmesiyle, spektrumun şeklinde bariz bir değişme olduğu belirlendi. VI, VII ve XII' nolu bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarında hidroksil grubuna ait pik , VI ve XII 'nolu bileşiklerde azo grubuyla, VII nolu bileşikte ise azometin grubuyla yapılan molekül içi hidrojen bağı nedeniyle aşağı alana kaymıştır. Bu bileşiklerin hidroksil gruplarının farklı alanlarda rezonans oluşu, yapılan hidrojen bağının farklı kuvvetlerde olmasından ileri gelmektedir. Azometin grubunun karakteristik protonu bazı maddelerde gözlenirken, bileşiklerdeki sübsitüentlere göre farklı alanlarda rezonansa geldiğinden bazı bileşiklerde bu protonlara ait pikin aromatik halka pikleri ile karışmasından dolayı gözlenmesi mümkün olmamıştır.

4'-Nitro-4-(benziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (I) ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.13), 8.35 ppm deki aromatik halka piklerinin hemen yanındaki singlet azometin grubunun karakteristik protonuna, 8.70 ppm deki dublet 5 nolu protona, 8.30 ppm deki dublet 9 nolu özdeş protonlara, 8.21 ppm deki dublet 8 nolu protonlara, 7.90 ppm ile 7.58 ppm arasındaki çoklu pikler 1,2,3,4 nolu protonlara 7.15 ppm ile 7.00 ppm arasındaki dublet ise 6 ve 7 nolu protonlara karşılık gelmektedir (Tablo 4.3.1).

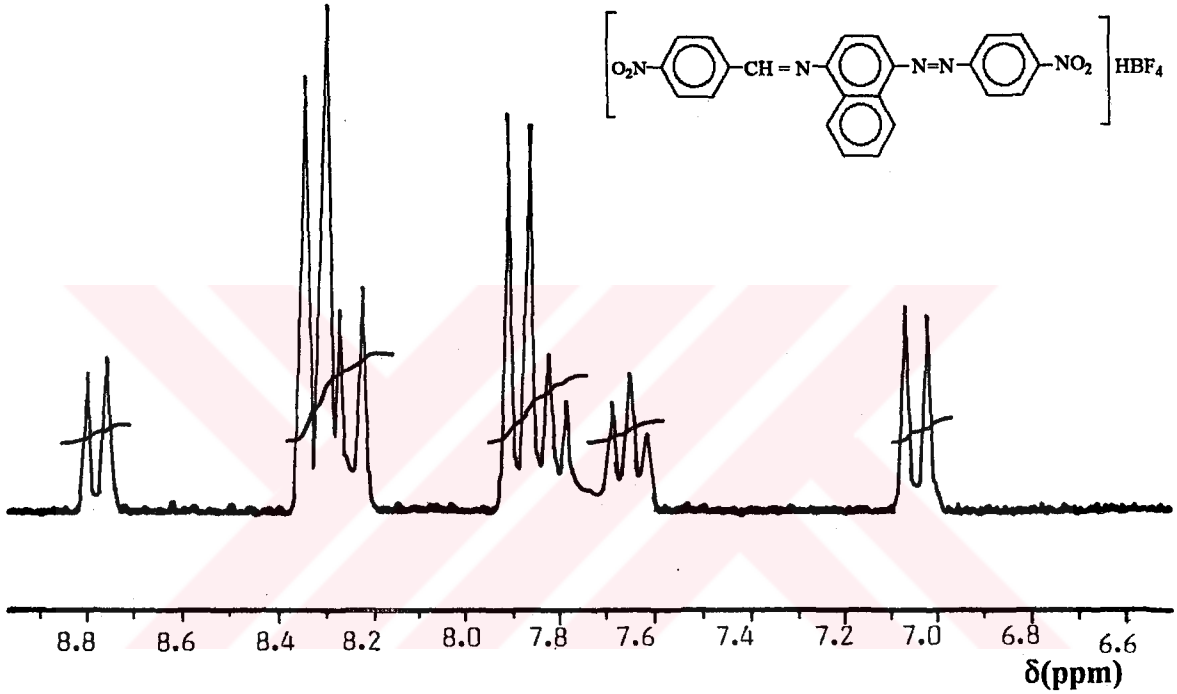


Şekil 4.13 4'-Nitro-4-(benziliden -1- naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (I) ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.3.1. 4'-Nitro -4-benziliden -1- naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (I) ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri

	H-α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9
δ ppm	8.35	↔					↔			
		7.90	-	7.58		8.70	7.15	7.00	8.21	8.30

4'-Nitro -4-(4-nitrobenziliden -1- naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzunun (V) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.14), azometin grubunun karakteristik protonu aromatik piklerin altında kaldığı için gözlenemedi. 8.80 ppm'deki dublet 4 nolu protona, 8.35 ppm ile 8.25 ppm'deki pikler 1 ve 8 nolu özdeş protonlara, 7.90 - 7.65 ppm arasındaki çoklu pikler 2, 3 ve 7 nolu protonlara, 7.05 ppm'deki dublet ise 5 ve 6 nolu protonlara karşılık geldiği anlaşıldı (Tablo 4.3.2).

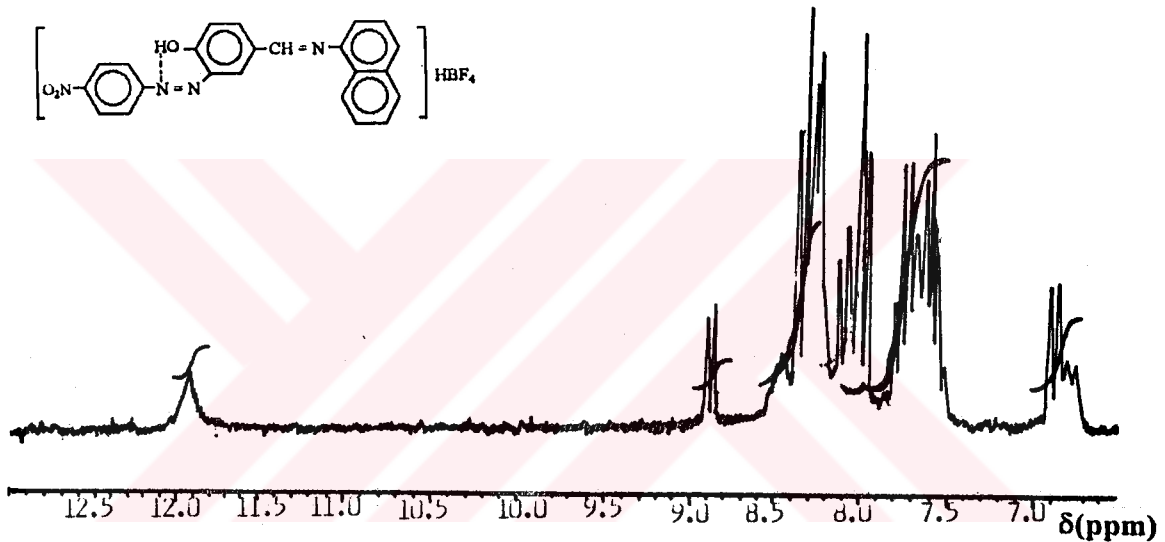


Şekil 4.14. 4'-Nitro -4-(4-nitrobenziliden -1- naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzunun (V) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Tablo 4.3.2. 4'-Nitro -4-(4-nitrobenziliden -1- naftilamino) azobenzen tetrafloroborat tuzunun (V) $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değerleri

$\left[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \right] \text{HBF}_4$									
	H-α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
δ ppm	-	8.25	7.80	7.65	8.80	7.05	7.90	8.35	

4'-Nitro -2-(4-hidroksibenziliden -1- naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (VI) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.15), 11.95 ppm de molekül içi hidrojen bağı yapan hidroksil protonuna ait singlet pik, 8.45 ppm deki aromatik halka protonlarının hemen yanında bulunan singlet pik azometin grubunun karakteristik protonuna ait olduğu, bunun yanında 8.90 ppm de 4 nolu protona, 8.35 ppm ile 8.25 ppm 'deki quartet 1 ve 5 nolu protonlara, 8.12 ppm ile 8.04 ppm 'deki pikler 2 ve 3 nolu protonlara, 7.75 ppm ile 7.50 ppm arasındaki çoklu pikler 7.9 ve 10 nolu protonlara, 6.90 ppm deki dublet 8 nolu protona ve 6.80 ppm deki dublet ise 6 nolu protona karşılık geldiği anlaşıldı.

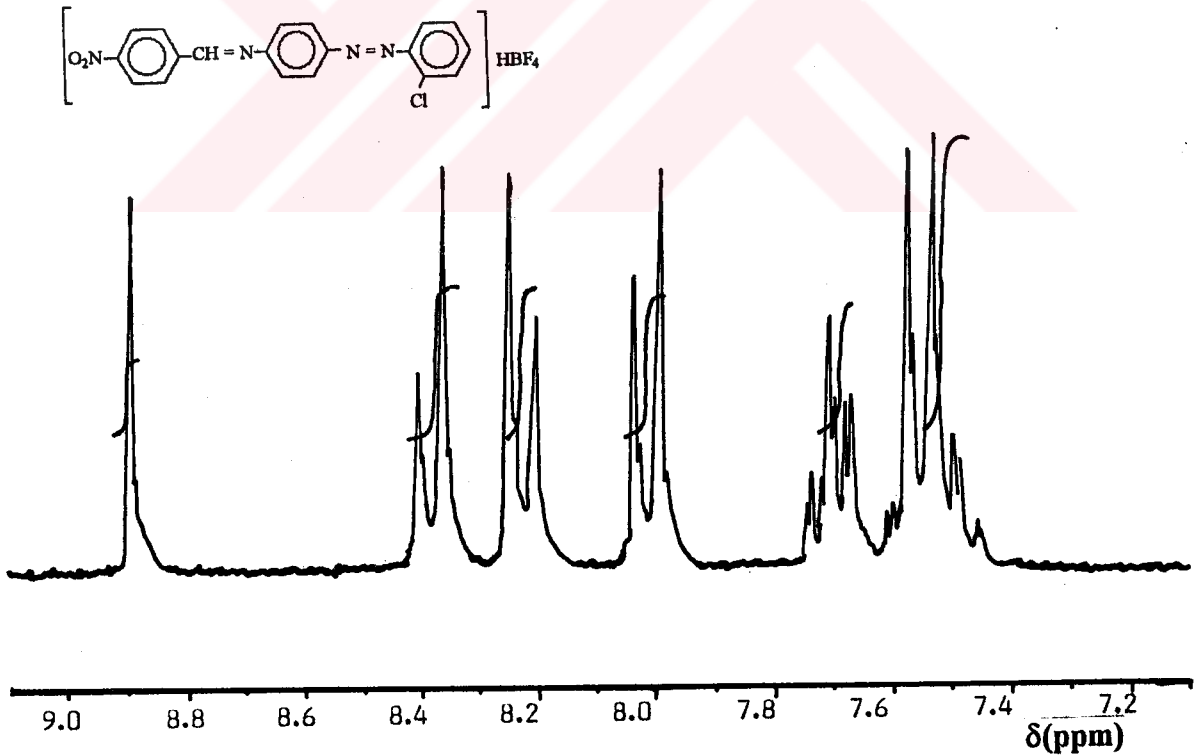


Şekil 4.15. 4'-Nitro -2-(4- hidroksibenziliden -1- naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (VI) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Tablo 4.3.3. 4'-Nitro -2-(4-hidroksibenzilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (VI) $^1\text{H-NMR}$ spektrumdaki kimyasal kayma değerleri

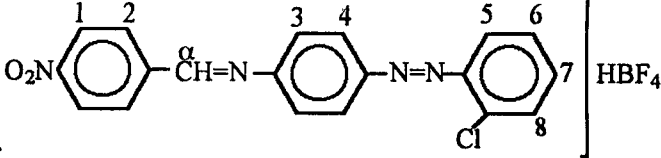
	H-α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	OH
δ ppm	8.45	8.25	8.12	8.04	8.90	8.35	6.80	7.75	6.90		7.50	11.95
								↑	↑	↑	↑	

2' -Klor -4-(4-nitrobenzilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (XIV) ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.16), azometin grubunun karakteristik protonu 8.90 ppm de singlet olarak gözlemlendi. 8.38 ppm deki dublet 1 nolu halka protonlarına, 8.20 ppm deki dublet 2 nolu protonlara, 8.00 ppm deki dublet 4 nolu protonlara, 7.78 ppm ile 7.42 ppm arasında çoklu pikler 5, 6, 7 ve 8 nolu protonlarına, 7.55 deki dublet ise 3 nolu protonlara karşılık geldiği anlaşılmıştır. 1 ve 2 nolu halka protonları AB sistemine göre yarılrken, 3 ve 4 nolu halka protonları AX sistemine göre yarılrma gösterdiği belirlendi (83). 1 ve 2 nolu protonlarda dıştaki çizgiler kısa, içteki çizgiler uzun olduğu gibi protonlar arasında kimyasal kayma farkı $\Delta\delta/J=2/0.5=4<10$ ($\Delta\delta$ = Kimyasal kayma farkı, J =etkileşme sabiti) olduğundan AB sistemidir. 3 ve 4 nolu protonlarda, protonlar arasındaki kimyasal kayma farkı çok fazla olduğundan $\Delta\delta/J>10$ bu protonların oluşturduğu spin sistemi ise AX sistemi denir.

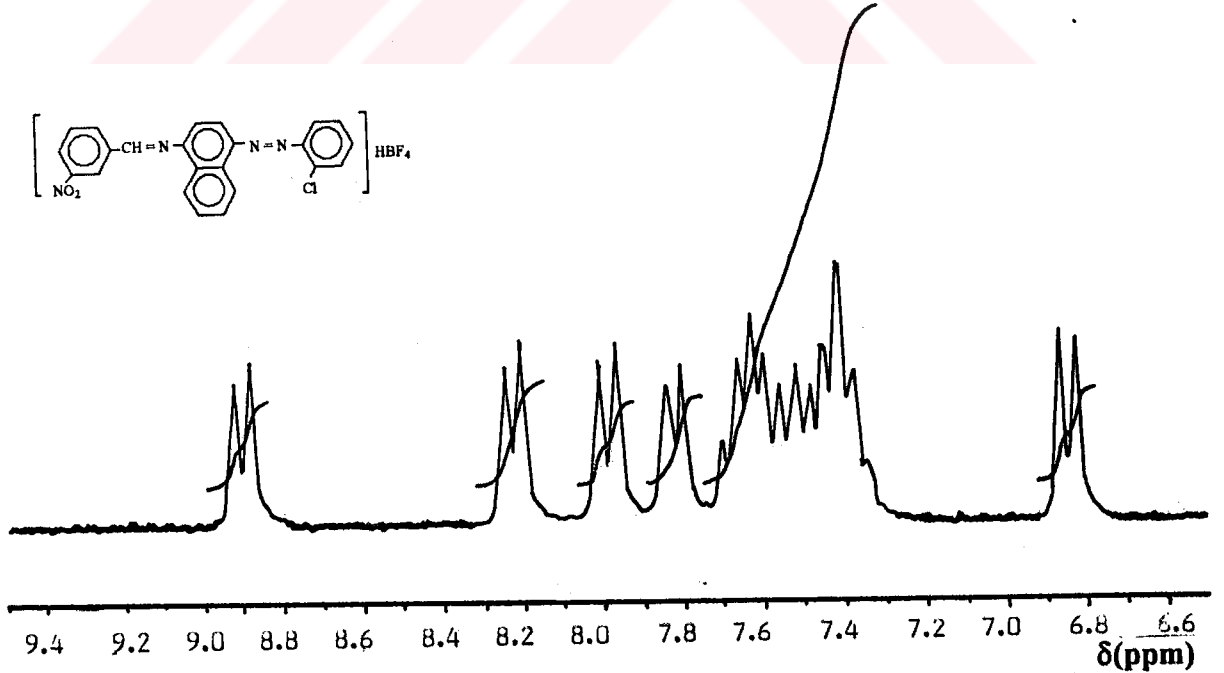


Şekil 4.16. 2' -Klor -4-(4-nitrobenziliden amino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (XIV) ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.3.4 2'-Klor -4-(4-nitrobenzilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (XIV) ¹H-NMR spektrumlarının kimyasal kayma değerleri

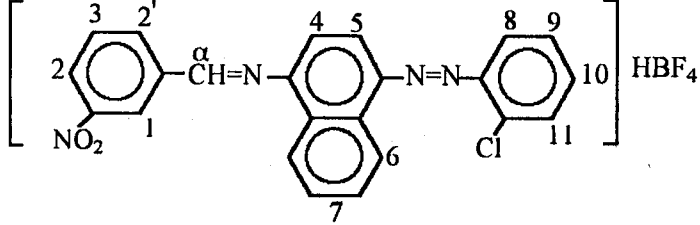
									
	H-α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
δ ppm	8.90	8.38	8.20	7.55	8.00	7.78		7.42	

2'-Klor -4-(3-nitrobenziliden-1-naftilamino) azo benzentetrafloroborat tuzunun (XI) ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.17) incelendiğinde; azometin grubunun karakteristik protonu aromatik halka protonlarının altında kaldığı için gözlenemedi. 8,91 ppm'deki dublet 5 nolu protona, 8,22 ppm deki dublet 1 nolu protona, 8,00 ppm deki dublet 2 nolu protonlara, 7,82 ppm deki dublet 4 nolu protona, 7,74 ppm ile 7,30 ppm arasındaki çoklu pikler 3,8,9,10,11 nolu protonlara, 6,85 ppm deki dublet ise 6. ve 7 nolu protonlara karşılık geldiği gerek literatür bilgilerinden gerekse spektrumların karşılaştırılmasıyla belirlendi.



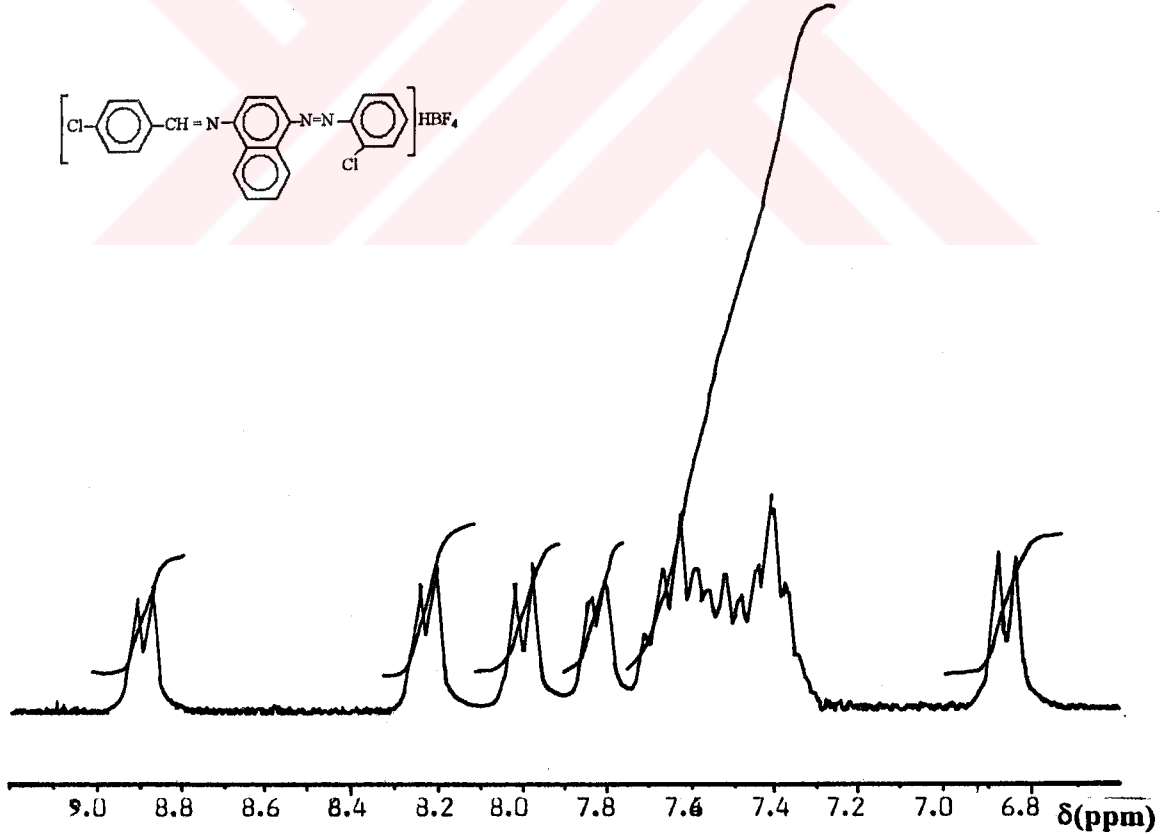
Şekil 4.17. 2'-Klor -4-(3-nitrobenziliden-1naftilamino) azo benzentetrafloroborat tuzunun (XI) ¹H-NMR spektrumu

Tablo 4.3.5 2' -klor -4-(3-nitrobenziliden -1- naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (XI) ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri



	H-α	H-1	H-2	H-4	H-5	H-6	H-7	H-3	H-8	H-9	H-10	H-11
δ ppm		8.22	8.00	7.82	8.91	6.85		7.74 - 7.30				

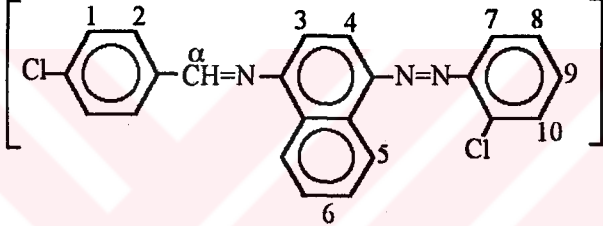
2' -Klor -4-(4-klorbenziliden -1- naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (X) ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.18'de olup, azometin grubunun karakteristik protonu aromatik halka protonlarının altında kaldığı için gözlenemedi. Spektrum incelendiğinde de 2' -klor-4-(3- nitroben-



Şekil 4.18 2' -klor -4-(4-klorbenziliden -1- naftilamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (X) ¹H-NMR spektrumu

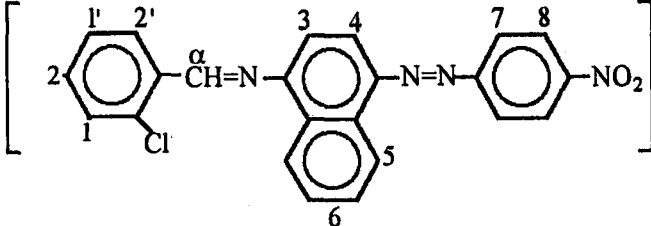
zildenamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (XI) $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 4.17) farklılık olmadığı görülmektedir. Bu durum IR ve UV-Vis çalışmalarında da belirlenmiştir. Azometin grubu bulunan halkadaki sübsütientin kendisi veya yerinin değişirmesiyle spektrumda bir değişme olmadığı sadece ± 0.01 ppm arasında kayma olduğu gözlemlendi. 8.90 ppm deki dublet 4 nolu protona, 8.21 ppm deki dublet 2 nolu protonlara, 8.00 ppm deki dublet 1 nolu protonlara, 7.82 ppm deki dublet 3 nolu protona, 7.74 ppm ile 7.30 ppm arasındaki çoklu pikler 7,8,9,10 protonlara, 6.86 ppm deki pikler ise 5. ve 6. protonlara karşılık geldiği belirlendi.

Tablo 4.3.6. 2'-klor -4-(4-klorbenziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (X) $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değerleri

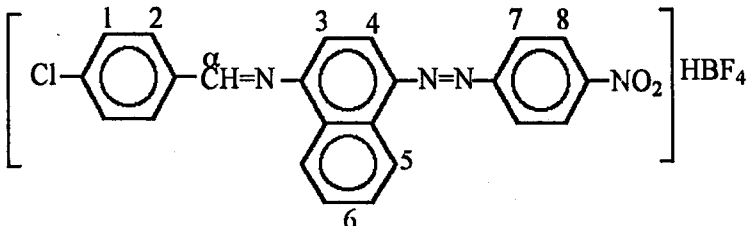
											
	H- α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10
δ ppm	-	8.00	8.21	7.82	8.90	6.86		7.74 - 7.30			

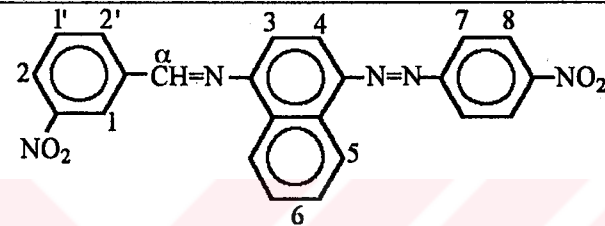
Sentezlenen diğer bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri Tablo 4.3.7 verilmiştir.

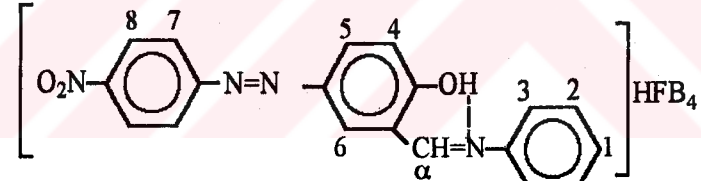
Tablo 4.3.7 Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerinin (II,III,IV,VII,VIII,IX,XII,XIII) $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri .

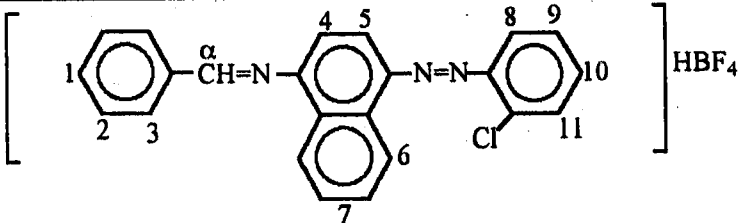
									
Bileşik II	H- α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
δ ppm	8.27	7.80	8.32	7.65	8.80	7.07		7.90	8.40

Tablo 4.3.7'nin devamı

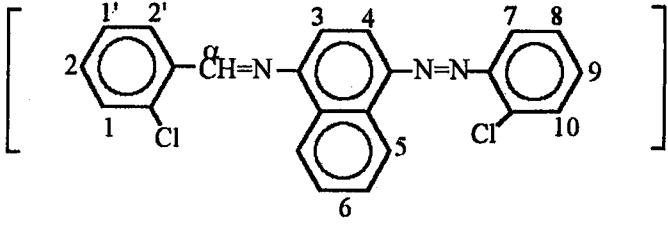
									
Bileşik III	H- α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
δ ppm	8.33	7.80	8.30	7.55	8.80	7.10		7.80	8.25

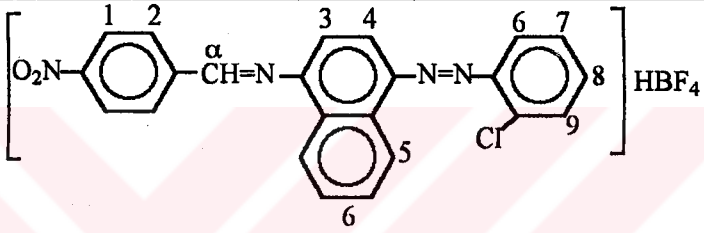
									
Bileşik IV	H- α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
δ ppm	8.38	7.30	7.90	7.68	8.66	7.10		7.82	8.27

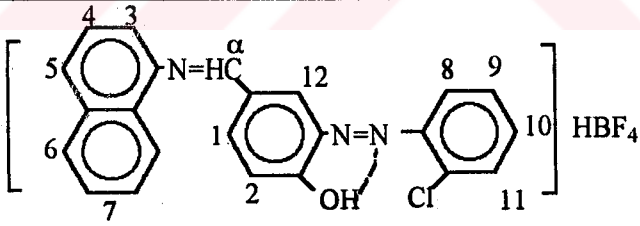
										
Bileşik VII	H- α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	OH
δ ppm	9.16	7.50	6.60	7.20	6.75	8.00 - 8.10		8.50-8.30		10.35

												
Bileşik VIII	H- α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11
δ ppm	-	8.00	8.22		7.85	8.90	6.85		7.80-7.35			

Tablo 4.3.7'nin devamı

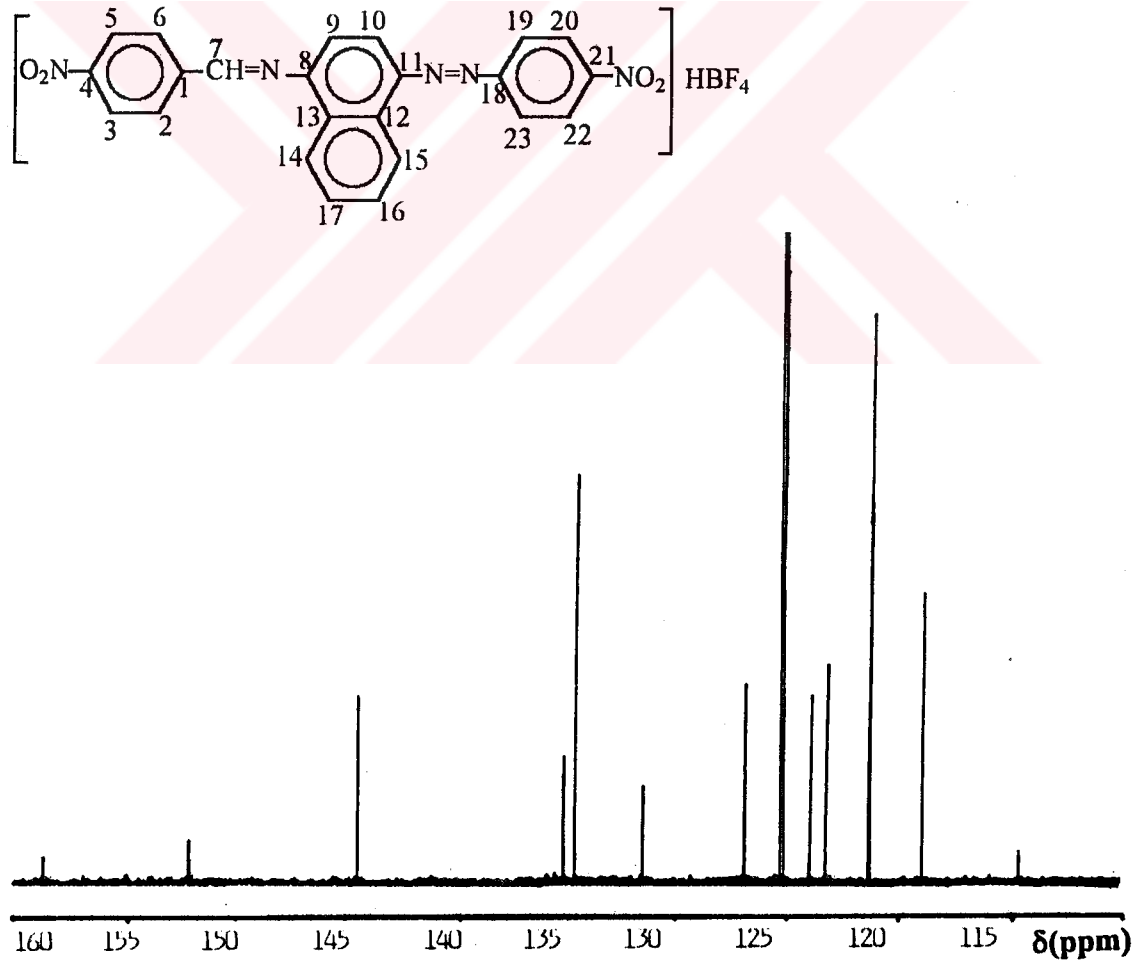
											
Bileşik IX	H- α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10
δ ppm	-	8.02	8.23	7.85	8.90	6.88		7.75		-	7.30

										
Bileşik XII	H- α	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9
δ ppm	-	8.25	8.01	7.83	8.90	6.88		7.73 - 7.30		

								
Bileşik XIII	H- α	H-1	H-2,3,4,5	H - 6,7	H-8,9	H-10,11	H-12	OH
δ ppm	-	8.90	7.30-6.80	7.82	7.90	8.20	6.80	9.98

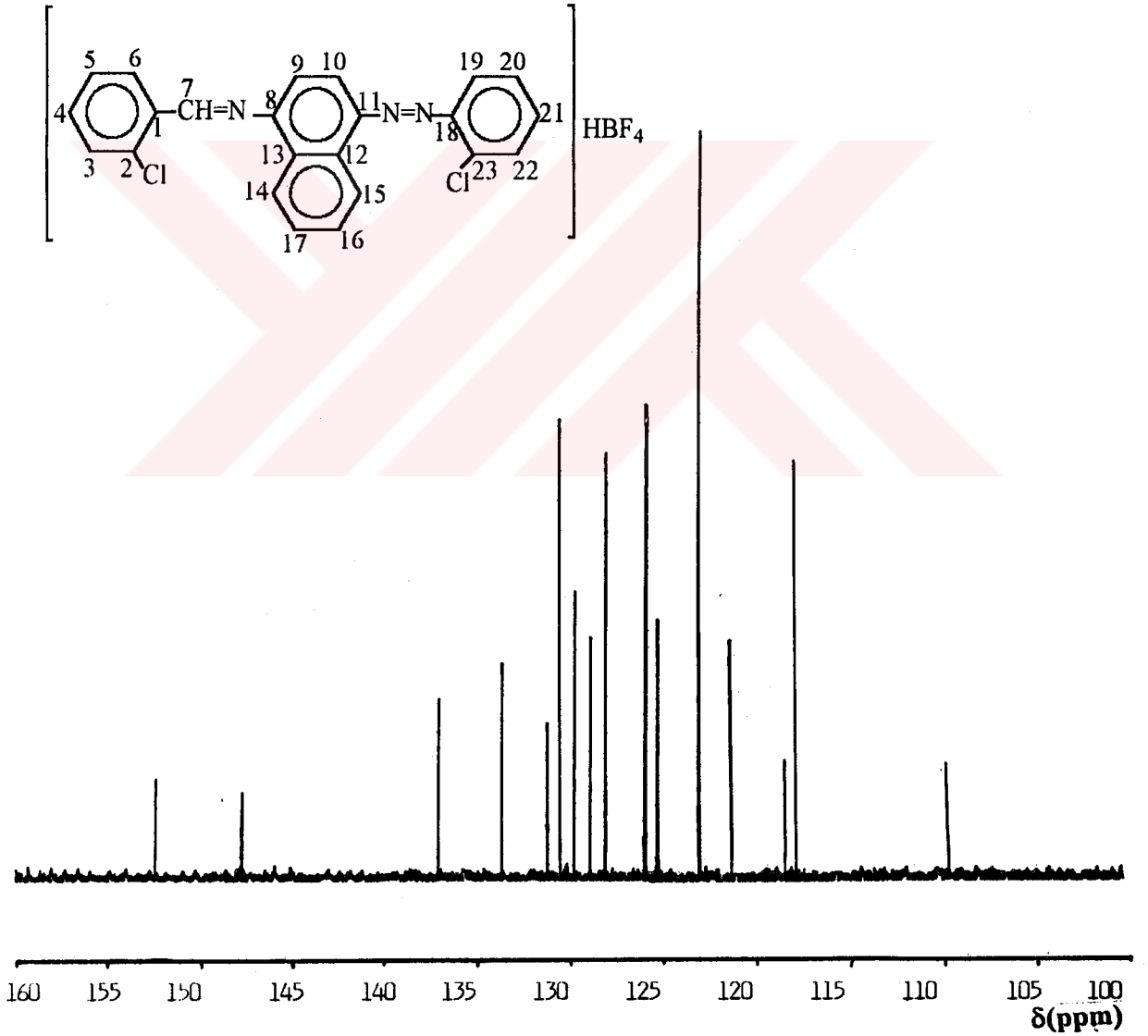
Bugüne kadar yapılan çalışmalarda azo-azometin bileşiklerine ait ^{13}C -NMR çalışmalarına rastlanılmamıştır. Bu nedenle ^{13}C -NMR spektrumlarında azo ve azometin kısımları farklı literatürlerde bulunan azo ve azometinlerin ^{13}C -NMR spektrumları ile karşılaştırılarak değerlendirildi (88-93).

4'-Nitro-4-(4-nitrobenziliden -1- naftilamino)azobenzentetrafloroborat tuzunun (V) ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 4.19), 135.30 ppm C-1; 121.37 ppm C-2; 125.31 ppm C-3; 144.77 ppm C-4; 125.31 ppm C-5; 121.37 ppm C-6; 158.96 ppm C-7; 152.12 ppm C-8; 121.37 ppm C-9; 131.37 ppm C-10; 152.12 ppm C-11; 134.77 ppm C-12; 134.77 ppm C-13; 118.84 ppm C-14; 118.89 ppm C-15; 114.97 ppm C-16; 114.97 ppm C-17; 152.12 ppm C-18; 123.30 ppm C-19; 126.85 ppm C-20; 144.77 ppm C-21; 126.85 ppm C-22; 123.30 ppm C-23 karbonlarına ait olduğu belirlendi.



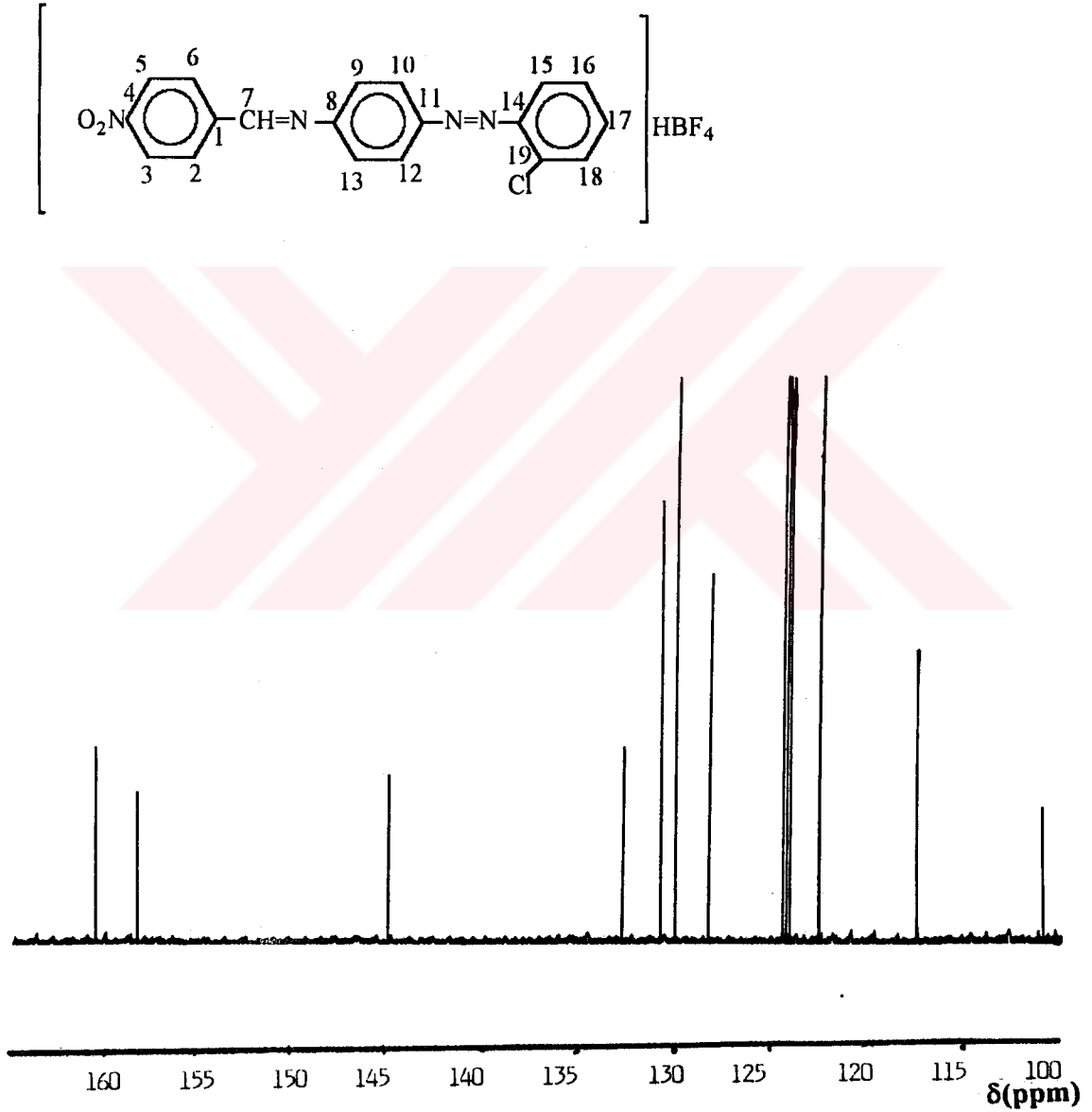
Şekil 4.19 4'-Nitro-4-(4-nitrobenziliden -1- naftilamino) azobenzentetra floroborat tuzunun (V) ^{13}C -NMR spektrumu

2'-Klor-4-(2-klorbenziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (IX) ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 4.20) incelendiğinde, 137.00 ppm C-1; 129.50 ppm C-2; 128.90 ppm C-3; 130.20 ppm C-4; 123.00 ppm C-5; 126.96 ppm C-6; 152.30 ppm C-7; 147.50 ppm C-8; 121.10 ppm C-9; 131.10 ppm C-10; 147.50 ppm C-11; 133.50 ppm C-12; 133.50 ppm C-13, 118.65 ppm C-14; 118.65 ppm C-15; 118.00 ppm C-16; 118.00 ppm C-17; 147.50 ppm C-18; 120.01 ppm C-19; 121.30 ppm C-20; 130.50 ppm C-21; 128.90 ppm C-22; 110.00 ppm C-23 karbonlarına ait olduğu belirlendi.



Şekil 4.20 2'-Klor -4(2-klorbenziliden -1- naftilamino) azobenzenetetrafloroborat tuzunun (IX) ^{13}C -NMR spektrumu

2'-Klor -4-(4-nitrobenzilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (XIV) ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 4.21), 132.98 ppm C-1; 128.11 ppm C-2; 129.97 ppm C-3; 145.23 ppm C-4; 129.97 ppm C-5; 128.11 ppm C-6; 160.55 ppm C-7; 157.02 ppm C-8; 111.02 ppm C-9; 124.36 ppm C-10; 157.02 ppm C-11; 124.28 ppm C-12; 111.02 ppm C-13; 157.02 ppm C-14; 122.10 ppm C-15; 124.28 ppm C-16; 130.77 ppm C-17; 124.06 ppm C-18; 117.50 ppm C-19 karbonlarına ait olduğu belirlendi.



Şekil 4.21 2'-Klor -4-(4-nitrobenzilidenamino) azobenzentetrafloroborat tuzunun (XIV) ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.3.8 Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektroskopik Değerleri (ppm)[DMSO- d_6]

	II	III	IV	V	VIII	IX	X	XI	XIII	XIV
C-1	135.47	135.30	135.22	135.30	137.00	137.00	137.09	134.14	151.79	132.98
C-2	126.12	127.80	125.83	121.37	129.00	129.50	128.81	129.81	117.52	128.11
C-3	125.35	124.32	144.00	125.31	128.50	128.90	128.50	144.50	130.74	129.97
C-4	128.10	132.96	124.30	144.77	130.20	130.20	130.46	128.00	132.00	145.23
C-5	123.83	124.32	121.50	125.31	128.50	123.00	128.50	122.50	130.48	129.97
C-6	126.12	127.80	124.30	121.37	129.00	129.96	129.81	128.00	128.28	128.11
C-7	161.30	161.50	161.00	158.96	152.00	152.30	152.00	152.00	151.79	160.55
C-8	150.02	150.00	150.23	152.12	148.00	147.50	148.00	148.00	123.12	157.02
C-9	121.50	124.32	123.60	121.37	123.00	121.10	123.00	122.88	121.17	111.02
C-10	133.00	131.27	132.83	131.37	131.50	131.10	131.53	131.75	130.88	124.36
C-11	150.02	150.00	150.23	152.12	148.00	147.50	148.00	148.00	114.01	157.02
C-12	134.02	134.60	134.40	134.77	133.50	133.50	133.47	133.40	137.20	124.28
C-13	134.02	134.60	134.40	134.77	133.50	133.50	133.47	133.40	167.94	111.02
C-14	117.98	122.00	118.02	118.89	118.10	118.65	118.02	117.90	117.87	157.02
C-15	117.98	122.00	118.02	118.89	118.10	118.65	118.02	117.90	117.87	124.10
C-16	117.11	118.00	117.20	114.97	117.96	118.40	117.88	117.00	123.04	124.28
C-17	117.11	118.00	117.20	114.97	117.96	118.40	117.88	117.00	124.74	130.77
C-18	150.02	150.00	150.23	152.12	148.00	147.50	148.00	148.00	133.40	122.47
C-19	124.50	123.92	125.80	123.30	121.50	120.01	121.20	121.29	133.40	117.50
C-20	125.60	126.40	127.90	126.85	125.10	121.30	125.00	125.00	127.96	-
C-21	143.96	144.10	144.00	144.77	129.60	130.50	129.76	131.49	127.96	-
C-22	125.60	126.40	127.90	126.85	128.00	128.90	128.00	128.50	124.12	-
C-23	124.50	123.92	125.80	123.30	109.20	110.00	109.00	108.72	124.12	-

ÖNERİLER

1-Azo- azometinler, boyarmadde olduklarından yün, poliamid ve pamuklu kumaşlarda oldukça etkili boyama özelliği göstermektedirler. Bu nedenle sentezlenen bileşiklerin özellikle bu kumaşlar üzerinde boyama özellikleri araştırılabilir.

2-Bu bileşiklerin metal türevleri sentezlenenerek oluşan komplekslerinde bu kumaşlar üzerinde boyama özellikleri incelenebilir.

3-Değişik sübsitüe diazonyumtetrafloroborat tuzu ile çeşitli sübsitüe Schiff bazlarının kenetlenmesi sonucunda oluşan azo-azometin bileşiklerinin sübsitüent etkileri ayrıntılı olarak incelenebilir.

4-Sentezlenen bileşiklerin pK ölçümleri ,¹⁵N, ¹⁷O-NMR spektrumları ,X- ışınları toz kristal yapıları ve Polorografik çalışmaları yapılabilir.

5-Azo-azometin bileşiklerinin yapısında azo ve azometin fonksiyonel grubu bulunduğu için bu bileşiklerin azo ve azometin bileşikleriyle kimyasal tepkimeleri verip veremedikleri araştırılabilir.

ÖZET

Azo-azometin bileşikleri, yeni bir boyarmadde sınıfı olmasına rağmen kısa sürede endsütride geniş kullanım alanları bulmuşlardır. Daha önce yapılan çalışmalarda bazı azo-azometin türevleri sentezlenmiş, yapıları aydınlatılmış olmasına rağmen sentezlenmiş olan bileşiklere rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada, benzaldehit, 2-klorbenzaldehyt 4-klorbenzaldehyt, 3-nitrobenzaldehyt, 4-nitrobenzaldehyt, salisilaldehit ve 4-hidroksilbenzaldehyt türevlerinin anilin ve 1-naftilamin türevleri ile kondensasyon tepkimesi sonucunda çeşitli sübsitüe Schiff bazları sentezlendi.

4-nitro ve 2-klorbenzendiazonyum klorür çözeltileri tetrafloroborik asit ile muamele edilip 4-nitro ve 2-klorbenzendiazonyumtetrafloroborat tuzları sentezlenerek sübsitüe Schiff bazlarına kenetlenmesi sonucu çeşitli sübsitüe azo-azometin boyarmaddelerinin sentezleri gerçekleştirildi.

Sentezlenen boyarmaddelerin yapıları IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edildi. Azo-azometin boyarmaddelerinin IR, UV-Vis, NMR spektrumlarında azometin halkasında sübsitüentin kendisi veya pozisyonunun değişmesiyle absorpsiyon yerlerinde fazla bir değişiklik olmadığı bunun yanında azo grubunun bulunduğu halkada sübsitüentin kendinin veya yerinin değişmesiyle absorpsiyonların değiştiği belirlenmiştir. o- ve p-hidroksiazobenzen türevlerinde IR spektrumlarında hidroksil piki ya hiç gözlenemedi ya da yayvan olarak belirlendi. UV-Vis spektrumunda azo grubu ile hidrojen bağı yapan türevlerde azo grubunun $n\rightarrow\pi^*$ geçişi yasaklı olmasına rağmen $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişinden etkilenerek $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişinin yanında omuz şeklinde olduğu görüldü.

Aynı durum $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında da hidroksil protonu hidrojen bağından dolayı aşağı alana kaydığı belirlenmiştir. Bununla birlikte bugüne kadar azo-azometin bileşiklerine ait $^{13}\text{C-NMR}$ çalışmalarına rastlanılmamıştır.

SUMMARY

Although azo-azomethine compounds have been defined as a new group of dyes, they have also been widely used in industries. It has not been found a study related to the synthesised azo-azomethine dyes although some derivatives were synthesized previously.

In this study various substituted Schiff bases were synthesized as a result of the condensation reaction of benzaldehyde, 2-chlorobenzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde, 3-nitrobenzaldehyde, 4-nitrobenzaldehyde, salicylaldehyde, and 4-hydroxyl benzaldehyde derivatives with onyline and 1-naphthylamine derivatives. 4-Nitro and 2-chlorobenzenediazonium chloride solutions were treated with tetrafluoroboric acid and 4-nitro and 2-chlorobenzenediazonium tetrafluoroborate salts were carried out corresponding azo-azomethine derivatives have been synthesized by coupling reacting the substituted Schiff bases with the 4-nitro and 2-chlorobenzenediazonium tetrafluoroborate salts.

The structures of synthesized dyes were characterized by using IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and elemental analysis techniques. According to the IR, UV-Vis, and NMR spectra of azo-azomethine dyes, it has been found that absorption band of azomethine ring was not most changed by the change of the substituent or its position, have the less absorptions were changed by changing of substituent or its position in ring of azo group. IR spectra of *o*- and *p*-hydroxy derivatives of azobenzene hydroxyl peak was not observed or was observed broadly.

UV-Vis spectra in *ortho*- and *para*hydroxy azo-azomethine derivatives which are involved in intramolecular hydrogen bond recorded in absolute ethylalcohol both $\pi \rightarrow \pi^*$ and forbidden $n \rightarrow \pi^*$ transitions were observed. It has been determined that according to $^1\text{H-NMR}$ spectra hydroxyl proton was observed down field shift because of hydrogen bond. There is no $^{13}\text{C-NMR}$ study belonging to azo-azomethine compounds up to now

KAYNAKLAR

- 1-Kirk, R.E., Othmer,D.F.,Encyclopedia of Chemical Technolog,Vol.12 ,ABD,(1954).
- 2-Morrison, R.T., Boyd, R.N.,Organic Chemistry, Prentice Hall International, sixty edition, New Jersey (1992).
- 3-Messmer,Von A., Sziman, O., Azokuplung mit Schiffschen Basen-Einnewer Weg zur Synthese van Naphthimidazol-Derivaten, Angew Chem. ,79, 5, 237-238, (1967).
- 4-Erdik, E., Denel Organik Kimya ,Ankara Üniv.Yay.Ankara (1987).
- 5-Balcı, M., Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Ders Notu, Erzurum (1983).
- 6-Uyar, T., Organik Tepkimeler, Okan Yay. Ankara(1988)
- 7-O'Donnell, M.J., Polt, R.L., A Mild and Efficient Route to Schiff Base Derivates of Amino Acids, J. Org. Chem.,47,2663-2666, (1982).
- 8-Patel, M. S.,Worsley, M., Aysmmetric syntheses of optically active alpha-amino acids by hydrocyanic acid addition to the opticaly active Schiff base, Can. J of Chem., 48, 1881-1884,(1970).
- 9-Harada,K., Okwara, T., Sterically controlled syntheses of optically active organic compounds. XVIII: Asymmetric syntheses of amino acids by addition of hydrogen cyanide to the Schiff bases, J.Org.Chem., 38,.(4), 707-710,(1973)
- 10-Harada, K., Okawara, T., Stericall, controlled syntheses of optically active organic compounds, XVII.: Asymmetric syntheses of Amino Acids by Addition of Benzoyl Cyanide to the Azomethine Compounds, Bulletin of the Chem. Soc. of Japan, 46, 191-193, (1973).
- 11-Kadaba, P. K., Parmley, G., Crooks, P.A., Agha, B., Triazolines 24. Permanganete, Catalyzed Low Temperature Thermolysis of 5-(4-Pyridyl) subsitituted 1.2.3-Triazolines[1], J. Heterocyclic Chem., 30, 1191-1195,(1993).
- 12-Roe,A., Montgomery, J.A., Kinetics of the Catalytic Hydrogenation of Certain Schiff Bases, J. Amer. Chem. Soc., 76, 910-912 (1952).

- 13-Leardini, R., Nanni, D., Tundo, A., Zanardi, G., Ruggieri, F., Annulation Reactions With Iron (III) Chloride: Oxidation of Imines, *J. Org. Chem.*, 57, 1842-1848, (1992)
- 14-Just, G., Tsantrizones, Y.S., Ugolini, A., Beta-Lactams. IX. The syntheses of 7-Phenylacetamido 3'-hydroxybenzo-[3,4] o-2. isocephem, a weak antibacterial Beta-Lactam antibiotic, *Can. J. Chem.*, 59, 2981-2987, (1981).
- 15-Zamboni, R., Just, G., Beta-Lactams. VII. The synthesis of 3-vinyl and 3-isopropenyl 4-substituted azetidinones, 57 (15) 1945-1948, (1979).
- 16-Papic, S., Koprivanac, N., Grabaric, Z., Parac-Osterman, D., Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases, *Dyes and Pigment*, 25, 229-240, (1994).
- 17-Grabaric, Z., Koprivanac, N., Papic, S., Parac-Osterman, D., Matanic, H., Synthesis, Application and Biodegradation of a Chromium Azomethine Dye, *Dyes and Pigments*, 23, 255-265, (1993).
- 18-Fishwick, B., Griffiths, J., Hill, J., Coupling of Diazonium Ions to Schiff's Bases, *J. Chem. Research(s)*, 24-25 (1991).
- 19-Saunders, K.H., Allen, R.L.M., *Aromatic Diazo Compounds*, Edward Arnold, London, (1985).
- 20-Zollinger, H., *Azo and Diazo Chemistry*, Interscience Publishers, New York, London, (1961).
- 21-Curtin, D.Y., Tveten, J. L., Reaction of Diarylzine Reagents With Aryldiazonium Salts. Direct Formation of Cis - Azo Compound, *J. Amer Chem. Soc.*, 26, 1764-1768 (1961).
- 22-Anderson, L. M., Butler, A.R., McIntash, A.S., Benzenediazonium Ions: Structure, Complexation, and Reactivity, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II.*, 1239-1241 (1987).
- 23-Nesmeyanov, A.N., Nesmeyanov, N.A., *Fundamentals of Organic Chemistry*, vol 3. MIR Publishers, Moscow, (1981).
- 24-Curtin, D.Y., Ursprung, J.A., Reaction of Organometallic Compounds with Diazonium Salts. Synthesis of Arylazoalkanes, *J. Amer. Chem. Soc.* 21, 1221-1225, (1956).

- 25-Maerkl.G.,Lieb., R., Coupling of P^V -phosphorins with arenediazonium salts. pre-paration of a new class of azodyes, Synthesis, 11,846-848(1978).
- 26-Başer, İ., İnandırıcı, Y., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniv .Yay.,İstanbul, (1990).
- 27-Gümrükçüoğlu I.E.,Kocaokutgen, H., Bazı Azo Boyarmaddelerin Sentezi, Ondokuz Mayıs Üniv. Yay., Samsun (1990).
- 28-Schreve, R.N., Brink,, J.A., (Çeviren Çataltaş, A.İ), Kimyasal Proses Endüstrileri, Cilt 2. İnkilap Kitapevi, İstanbul, (1985).
- 29-Özcan, Y.,Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniv.Yay.İstanbul(1984).
- 30-Özgirgin, M.,Boyarmadde Kimyası, Milli Eğitim Yay. İstanbul, (1986).
- 31-Glover, B., Pierce, J.H., Are Natural Colorants Good for Your Healt, J.Soc.Dyes. Colorists,109, 5-7 (1993).
- 32-Taylor, G.W., Ancient Textile Dyes, Chemistry in Britain 1155-1158 (1990).
- 33-Venkataraman, K., The Chemistry of Synthetic Dyes vol.III., Academic Press, New York, London,(1970).
- 34-Mennicke, W., Asymmetric 1:2 Chromium complex azo dyes and their use, Chem.Abst. No 121:13621y,(1994).
- 35-Hari, S., Wallquist,O., Diazo, bis(azomethine) and azo-azomethine compounds and polyolefins colored with them, Chem.Abst. No: 121: 257924 n,(1994).
- 36-Etzbach, K.H., Hansen, G., Schefczik, E., Reichelt, H., Thiophene group-containing azodyes,Chem. Abst.No: 109:17211bc, (1988).
- 37-Mennicke, W.,Unsymmetrical Chromium complex azo dyes Chem. Abst.No:106: 51680 m, (1986).
- 38-Back, G., Scheutz, H. U., Schlesiner, U., Fiber- reaktive Chromium or Cobalt complex dyes and their use, Chem. Abst.No 105:25823v, (1985).
- 39-Puentener, A., Beffa, F., 1:2 Metal complexes of azomethine dyes containing arylazo groups, Chem. Abst. No: 100 176452w,(1984).

- 40-Ricoh, Co., Diazo compounds, Chem.Abst. No:102:150925u ,(1984).
- 41-Beffa, F., Unsymmetrical 1:2 Chromium complex dyes containing one azo and one azomethine compound, Chem. Abst. No:101, 193663d,(1984).
- 42-Beffa, F., Unsymmetrical 1:2 Chromium complex dyes containing one azo and one azomethine compound, Chem.Abst: No:101, 193661b,(1984).
- 43-Dainippon Ink and Chemicals Inc., Azo-Azomethine complex pigments, Chem Abst.No 98:45032v,(1982).
- 44-Dainippon Ink and Chemicals Inc., Azo-azomethine complex pigments, Chem Abst.No: 98:145033w,(1982).
- 45-Mennicke, W., Asymmetric 1: Chromium complex dyes. Chem Abst.No: 98:91022w, (1982).
- 46-Bauman, H., Grychtol,K.,1:2 Chromium complex dyes containing Sulfonic acid groups, 97:25151r,(1982).
- 47-Schuetz, H.U., Buehler.A., Fiber-reactive Chromium complex dyes, Chem Abst.No: 95: 134365t, (1981).
- 48-Grychtol, K., Bauman, H., Metal complex dyes, Chem Abst.No: 90:205767k (1979).
- 49-Bloom, A., Hung.K., Liquid ciystalline 4"-cyano-or 4"-nitrobenzylidene -4"-(N,N-dialkil-amino)1-1 amino azobenzene dyes, Chem Abst.No: 90:73292,(1978).
- 50-Kokai Tokkyo Koho, Chromium complex dyes, Chem Abst.No:90. 123066S, (1978).
- 51-Basf, A.G., Chromium complex dyes, Chem. Abst.No: 153485v, (1978).
- 52-Papenfush, T., Water-insoluble azo-azomethine dyes and amino arylazo compounds used in their preparation, Chem. Abst. No:86. 173043v, (1977).
- 53-Botros, R., Bis azomethine dyes for metal-modified polyolefins, Chem. Abst.No: 86: 173056b, (1977).
- 54-Mennicke, W., Scholl, W., Schwenclehuette, K.H., Chromium mixed complex dyes, Chem. Abst.No:87b 7466m, (1977).

- 55-Beffa, F., Back, G., Steiner F., Chromium Complex dyes, Chem. Abst. No: 86: 91736s, (1976).
- 56-Tokarzeweski, L., Holdyk-Kozbialowa, B., Polyazo dyes soluble in water and organic solvents, Chem. Abst.No: 86: 30997y,(1976).
- 57-Baumann, H., Unsymmetrical 1:2 Chromium complex containing an azo compound and an azomethine compound, Chem. Abst. No:85:110089y,(1976).
- 58-Forter,W., Azo pigments, Chem. Abst. No. 84:152202g, (1975).
- 59-Beffa.F.,Back, G., Chromium complexes dyes, Chem.Abst.No:84, 81625f,(1975).
- 60-Beffa.F., Fasciati, A., Metal Complex dyes, Chem. Abst. No:133365h, (1975).
- 61-Beffa, F., Steiner, E., Metal complex dyes, Chem.Abst.No:116945e,(1975).
- 62-Mecrae,J.M.,Midcalf,C.,Metal azo giments complex dyes,Chem.Abst.No:61670d, (1975).
- 63-Basf, Ger., Asymmetric 1:2 Chromium complex containing azo and azomethine compounds useful as dyes, Chem.Abst.No:8724781c,(1974).
- 64-El-Kersh, M., Gaber,M., Issa, R.M., Mansour, I.A., Relation between the molecular structure and spectral characteristics of some azo-azomethine dyes, Kolor. Ert., 6, 205-213, (1983).
- 65-Kamel, M., Galil, F., Abdelwahab, L., Osman, A., Some relations between chemical structure and light Fastness of Monoazo Dispersed dyes II., J.für Praktische Chemie , 313, 6,1011-1021, (1971).
- 66-Issa, I.M., Issa, R.M., Temerk, Y.M., Mahmoud, M.R., Abdelwahab, L.A., Studies on Azocompounds II: Spectrophotometric Studies of some Azo-Azomethine Dyes in Ageuous Solutions, Z. Phys.Chemie, 256, 2, 257-262, (1975).
- 67-Romanet,R.F.,Ricketts, J.A., The Hydrolysis of Schiff Base Derivates of p- phenyl-azoaniline, Proc.Indiana Acad.Sci., 84, 207-212, (1974).

- 68-Buzykin, B.I., Plemenkova, S.F., Romanova, M.G., Kitaev, Yu.P., Hydrazones., LVIII. Arylhydrazanones of benzoyl chloride in a reaction with electrophilic reagents, Zh. Org. Khim., 14, 11, 2392-2396, (1978).
- 69-Gopal, J., Srinivasan, M., Preparation and properties polyazo Schiff-Bases, J. of Polym. Sci. A. Polym. Chem. 24, 11, 2789-2796, (1986).
- 70-Pouchert, C.S., The Aldrich Library of Infrared Spectra, (1970).
- 71-Scadowski, J., Wosciechowski, K., Malinowski, W., Synthesis and Properties of Amide Derivates of 4-N,N-Dialcylaminoazobenzenes, J. Soc. Dyes Colourists, 75, 289-291, (1959).
- 72-George, W.O., McIntyre, P.S., Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, London, (1987).
- 73-Gündüz, T., Instrümantal Analiz, Ank. Üniv. Fen Fak. Yay., (1988).
- 74-Havlık, I., Csunderlik, C., Toth, A., Synthesis and Characterization of some 4'-substituted-4-aminoazobenzenes, Determination of Basicity constants, Rev. Roum. Chim. 28, 9-10, 903-913, (1983).
- 75.-Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1993).
- 76-Silverstein, R.M., Basler, G.C., Morrill, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, Johnson & Sons, USA, (1981).
- 77-Heinert, D., Martelli, A.E., Pyridoxine and pyridoxal Analogs. V.: Syntheses and Infrared Spectra of Schiff Bases, Organic and Biological Chemistry, 84, 3257-3263, (1962).
- 78-Figueroa, K., Campos-Vallette, M., Venegas, D., Quiroz, A., Quezada, E., A Vibrational and Theoretical Interpretation of the conformation of mono-and disubstituted N-benzylideneanilines, Spectroscopy Letters, 24, 4, 589-596, (1991).
- 79-Mustroph, H., Studies on the UV-Vis absorption spectra of azo dyes, Dyes and pigments, 15, 129-137, (1991).

- 80-Griffiths, J., Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic press, London, (1976).
- 81-Jaffe, H.H., Orchin, M., Theory and application of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, (1962).
- 82-Ashraf El-Bayoumi, M., El-Aasser, M., Abdel-Halim, F., Electronic Spectra and structures of Schiff bases. I: Benzanils, J. of the Amer. Chem. Soc., 93, 3, 586-590, (1971).
- 83-Balcı, M. Nükleer Magnetik Rezonans, İstanbul, (1986).
- 84-Skulsky, L., Kleps, J. The proton NMR spectra of some p,p'-disubstituted Azobenzenes. On Tautomerism of p'-substituted p-amino and p-hydroxyazobenzenes, Bull. Aca. Polonaise Sciences XXI, II, 859-871, (1971).
- 85-Shuhaibar, K.F., Pasch, H., The Synthesis and Characterization of Polymerizable Azo-Naphtols for use in Polymeric Materials, Dyes and Pigments, 15, 57-67, (1991).
- 86-Reeves, L.W., Nuclear Shielding Parameters for Protons in strong Hydrogen Bonds, Can. Jour. Chem., 38, 748, (1960).
- 87-Al-Tai, A.S., Muriel Hall, D., Mears, A.R., Nuclear Magnetic Resonance spectra of Azomethines Part I: Benzylideneanilines, J. C. S. Perkin II, 133-136, (1976).
- 88-Kocaokutgen, H., Gümrükçüoğlu, İ.E., An Investigation of ^{13}C -NMR spectra of some intramolecular hydrogen bonded and nonbonded azodyes, Spectroscopy Letters, 29, 1, 185-192, (1996).
- 89-Lycka, A., Snobl, D., Machacek, V., Vecera, M., ^{13}C -NMR spectra of non-labelled and ^{15}N -Mono-Labelled azo dyes, Organic Magnetic Resonance, 15, 4, 390-393, (1981).
- 90-Breitmaier, E., Voelter, W., (edit. Ebel, H.F.), ^{13}C -NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Second Edition, Weinheim, New York, (1978).
- 91-Al-Rawi, J.M.A., Saleem, L.M.N., ^{13}C -NMR studies of cis-trans isomerization of N-Benzylidene-Propyl- and -substituted Aryl-amines Induced by a Lanthanide Schiff Reagent, Magnetic Resonance in Chem., 27, 540-543, (1989).

- 92-Khoo,E.L., Substituent effects on the ^1H and ^{13}C -NMR spectra of substituted o-hydroxyaromatic Schiff bases (N-salicylideneanilines and N-benzylidene -2-aminophenols, Spectroscopy Letters, 21, 1, 55-61, (1988).
- 93-Bhatnagar, A., Lindfors, K.R., Mohanty, D.K., Proton and Carbon- ^{13}C NMR assignments for fluorinated and nonfluorinated aromatic ketimines, Spectroscopy Letters, 24,2, 323-343, (1991).
- 94-Salman.S.R., Fariant, R.D., Lindon, J.C., Studies of tautomerism in 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff bases by multinuclear magnetic resonance, Spectroscopy Letter, 24,9, 1071-1078,(1991).
- 95-Kocaokutgen, H., Gümrükçüoğlu, İ.E., Synthesis and spectral Characterization of some novel azo dyes containing Tert-Butyl groups, Tr.J.of Chem., 19, 219-223,(1995).
- 96-Blundal, S.J.,Montgomerie, N.R., Gomm, P.S., Preparation and complexing of a Schiff base, S.S.R (Sci. notes), 79 (1986).
- 97-Vogel, A.I., Text book of Practical Organic Chemistry Fourth Edition, London,(1981).

ÖZGEÇMİŞ

1966 Samsun/Terme doğumluyum İlk, Orta, Lise tahsilimi Samsun'da tamamladım. 1987 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. 1988 yılında aynı Bölüm'e Araştırma Görevlisi olarak atandım. 1990 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünden Bilim uzmanı ünvanı alarak mezun oldum. 1996 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Bölümü Kimya Öğretmenliği Anabilim dalında açılan öğretim görevliliği kadrosuna atandım. Halen aynı görevime devam etmekteyim. Evli ve iki çocuk annesiyim.

