



**AKRİLOİL GRUBU İÇEREN BAZI AZO
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
MAHMUT GÜR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

T.C.

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKRİLOİL GRUBU İÇEREN BAZI AZO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MAHMUT GÜR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN

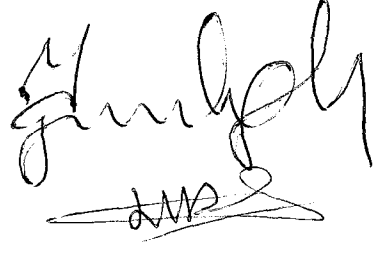
DOÇ. DR. HASAN KOCAOKUTGEN

SAMSUN-2004

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 10 / 02 / 2004 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İsmail E. Gümrükçüoğlu



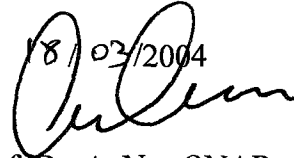
Üye : Doç Dr. Hasan Kocaokutgen

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emin Okumuş



ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. A. Nur ONAR

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, bileşikler iki aşamada sentezlendi. Birinci aşamada anilin, 4-metilanilin, 4-etilanilin, 4-tert-bütilanilin, 4-nitroanilin, 4-floranilin, 4-kloranilin, 4-bromanilin ve 4-metoksianilin diazolanıp, fenol ve 2,6-dimetilfenol ile kenetlenerek karşılık gelen 4-hidroksiazobenzen türevleri elde edildi. İkinci aşamada ise 4-hidroksiazobenzen türevi boyarmaddeler, akriloyl klorür ile etkileştirilerek karşılık gelen akriloyl türevleri sentezlendi.

Sentezlenen boyarmaddelerin saflık kontrolleri ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile gerçekleştirildikten sonra yapıları UV-VIS, IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR teknikleri kullanılarak incelendi, ayrıca tek kristalleri hazırlanabilen bileşiklerin moleküler yapıları X-ışınları difraksiyon yöntemiyle de belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Azo, diazen, boyarmadde, akriloyl, akriloyloksi, 4-hidroksiazobenzen ve akriloyl türevleri, polimerleşebilen azo bileşikleri

ABSTRACT

In this study, compounds have been synthesised in two steps. In the first step, aniline, 4-methylaniline, 4-ethylaniline, 4-tert-butyraniline, 4-nitroaniline, 4-fluoroaniline, 4-chloroaniline, 4-bromoaniline, and 4-methoxyaniline have been diazotized and their diazonium salts immediately have been coupled with phenol and 2,6-dimethylphenol. In the second step, 4-hydroxyazobenzene derivatives were treated with acryloyl chloride and corresponding acryloyl derivatives were obtained.

After the purity control of dyes synthesized by thin layer chromatography and melting points determination, the structures of these compounds have been determined by employing UV-VIS, IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spectroscopic techniques. In addition, single crystals of the same compounds were prepared and structures were investigated by X-Ray crystallographic studies.

Key Words: Azo, diazen, dyes, acryloyl, acryloyloxy, azo dyes, 4-hydroxyazobenzene derivatives and their acryloyloxy derivatives, polymeryzable azo dyes.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, akademik çalışma, azim ve kararlılığı veren, tezimin gerek bilimsel gerekse biçimsel açıdan düzenlenmesinde önemli katkılarda bulunan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN'e teşekkür ederim.

Kristal yapı verilerinin toplanmasına ve çözümüne yardımcı olan Dr. Peter LÖNNECKE'e ve M. Serkan SOYLU'ya teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

NMR spektrumlarının çekilmesinde yardımcı olan Ar. Gör. Murat TAŞ'a, tezimin düzenlenmesinde desteğini gördüğüm Ar. Gör. Okan Zafer YEŞİLEL'e, çalışmalarım esnasında katkıda bulunan Sevil ÖZKINALI'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimin başlangıcından bitimine kadar sabır gösteren ve her aşamasında bana destek olan, Sevgili Eşim Aygöl GÜR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm yardımlarından dolayı Havza E.M.L. ve Teknik Lisesi Müdürü M. Salih TEMEL ve baş müdür yardımcısı Osman TOKMAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Azo Bileşiklerinin Sentezi	7
2.1.1. Anilin Türevlerinin Diazolanması ve Kenetlenmesi	7
2.1.2. Azo Bileşiklerinin Akrilol Esterlerinin Sentezi	8
2.2. Polimerleşebilen Azo Bileşiklerinin Spektroskopik Özellikleri	9
2.2.1. Infrared (IR) Spektroskopisi	9
2.2.2. Ultraviole-Visible (UV-VIS) Spektroskopisi	11
2.2.3. Nükleer Mağnetik Resonans (NMR) Spektroskopisi	13
2.2.4. Kütle Spektroskopisi.....	16
2.2.5. X-ışınları Yapı Analizi	17
3. MATERYAL VE METOT.....	19
3.1. Materyal	19
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	19
3.1.2. Kullanılan Aletler	19
3.2. Sentez Çalışmaları	20
3.2.1. (E)-(Fenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(fenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-hidroksiazobenzen] (I)	20
3.2.2. (E)-(4-Akriloloksifenil)(fenil)diazen [4-(fenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akri-loiloksiazobenzen] (II).....	21
3.2.3. (E)-(4-Metilfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-metilfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-metil-4'-hidroksiazobenzen] (III)	22
3.2.4. (E)-(4-Akriloloksifenil)((4-metilfenil)diazen [4-(4-metilfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akriloloksi-4'-metilazobenzen] (IV)	22
3.2.5. (E)-(4-Etilfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-etilfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-etil-4'-hidroksiazobenzen] (V)	23
3.2.6. (E)-(4-Akriloloksifenil)((4-etilfenil)diazen [4-(4-etilfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akriloloksi-4'-etilazobenzen] (VI)	23
3.2.7. (E)-(4-Tert-bütilfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-tert-bütilfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-tert-bütil-4'-hidroksiazobenzen] (VII)	23

3.2.8. (E)-(4-Akrioliloksifenil)((4-tert-bütilfenil)diazen [4-(4-tert-bütilfenildi azenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioliloksi-4'-tert-bütilazobenzen] (VIII).....	24
3.2.9. (E)-(4-Nitrofenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-nitrofenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-nitro-4'-hidroksiazobenzen] (IX).....	24
3.2.10. (E)-(4-Akrioliloksifenil)(4-nitrofenil)diazen [4-(4-nitrofenildiazenil) fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioliloksi-4'-nitroazobenzen] (X)	25
3.2.11. (E)-(4-Florfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-florfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-flor-4'-hidroksiazobenzen] (XI).....	25
3.2.12. (E)-(4-Akrioliloksifenil)((4-florfenil)diazen [4-(4-florfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioliloksi-4'-florazobenzen] (XII).....	25
3.2.13. (E)-(4-Klorfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-klorfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-klor-4'-hidroksiazobenzen] (XIII)	26
3.2.14. (E)-(4-Akrioliloksifenil)((4-klorfenil)diazen [4-(4-klorfenildiazenil) fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioliloksi-4'-klorazobenzen] (XIV).....	26
3.2.15. (E)-(4-Bromfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-bromfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-brom-4'-hidroksiazobenzen] (XV).....	27
3.2.16. (E)-(4-Akrioliloksifenil)((4-bromfenil)diazen [4-(4-bromfenildiazenil) fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioliloksi-4'-bromazobenzen] (XVI).....	27
3.2.17. (E)-(4-Metoksifenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-metoksifenildiazenil) fenol $\equiv$ 4-metoksi-4'-hidroksiazobenzen] (XVII)	28
3.2.18. (E)-(4-Akrioliloksifenil)(4-metoksifenil)diazen [4-(metoksifenil diaze- nil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioliloksi-4'-metoksiazobenzen] (XVIII).....	28
3.2.19. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(fenil)diazen [2,6-dimetil-4-(fenildi azenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksiazobenzen (XIX).....	28
3.2.20. (E)-(3,5-Dimetil-4-akrioliloksifenil)(fenil)diazen [2,6-dimetil-4-(fenil- diazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akrioliloksiazobenzen (XX).....	29
3.2.21. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-metilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4- metil-fenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen (XXI)....	29
3.2.22. (E)-(3,5-Dimetil-4-akrioliloksifenil)(4-metilfenil)diazen [2,6-dimetil-4- (4-metilfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akrioliloksi-4'- metilazobenzen (XXII).....	30

- 3.2.23. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-etilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-etilfenil-diazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-etilazobenzen (XXIII) ..30
- 3.2.24. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-etilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-etil-fenildiazenil)fenilakrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-etilazobenzen (XXIV)31
- 3.2.25. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-tert-bütilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-tert-bütilfenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-tert-bütil azobenzen (XXV)31
- 3.2.26. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-tert-bütilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-tert-bütilfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-tert-bütilazobenzen (XXVI).....31
- 3.2.27. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-nitrofenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-nitroazobenzen (XXVII) ..32
- 3.2.28. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-nitrofenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-nitroazobenzen (XXVIII)32
- 3.2.29. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-florfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-flor-fenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-florazobenzen (XIX)....33
- 3.2.30. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-florfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-flor-fenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-florazobenzen (XXX)33
- 3.2.31. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-klorfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-klor-fenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen (XXXI)34
- 3.2.32. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-klorfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-klor-fenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-klorazobenzen (XXXII).....34
- 3.2.33. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-bromfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-brom-fenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen (XXIII).....35
- 3.2.34. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-bromfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-bromfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-bromazo benzen (XXXIV).....35

3.2.35. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-metoksifenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-metoksiazobenzen (XXXV)	36
3.2.36. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-metoksifenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-metoksiazobenzen (XXXVI).....	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Infrared (IR) Spektrumlarının Değerlendirilmesi	38
4.2. Ultraviole-Visible (UV-VIS) Spektrumlarının Değerlendirilmesi	47
4.3. NMR Spektrumlarının Değerlendirmesi.....	55
4.3.1. ^1H -NMR Spektrumlarının Değerlendirmesi	55
4.3.2. ^{13}C -NMR Spektrumlarının Değerlendirmesi	60
4.4. X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi	66
4.4.1. XXXI Numaralı Bileşiğin Kristal Yapısı	66
4.4.2. XXVI Numaralı Bileşiğin Kristal Yapısı	71
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	75
6. KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	80

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Boyarmadde ve pigmentlerin yüksek teknolojide kullanım alanları	3
Tablo 2.1. 20 numaralı bileşiğin etanol içerisindeki UV absorpsiyon değerleri.....	12
Tablo 2.2. Konjugasyon ile $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin daha uzun dalga boyuna kayması	13
Tablo 2.3. 22 numaralı bileşiğin farklı türevlerine ait ^1H -NMR değerleri.....	14
Tablo 2.4 Azobenzen türevi bazı bileşiklere ait X-Işınları verileri.....	18
Tablo 4.1. I-XXXVI bileşiklerinin karakteristik IR titreşim değerleri	42
Tablo 4.2. Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS absorpsiyon değerleri ve molar absorpsiyon katsayıları.....	50
Tablo 4.3. Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR değerleri	58
Tablo 4.4. I-XXXVI arası boyarmaddelerin ^{13}C -NMR değerleri	64
Tablo 4.5. XXXI numaralı kristal bileşiğe ait veriler	66
Tablo 4.6. XXXI numaralı bileşiğinin bağ uzunluğu (Å), bağ açıları($^\circ$) ve torsiyon açıları ($^\circ$).....	67
Tablo 4.7. XXXI numaralı bileşiğe ait hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, $^\circ$)	68
Tablo 4.8. XXVI numaralı kristal bileşiğe ait veriler	71
Tablo 4.9. XXVI numaralı bileşiğinin bağ uzunluğu (Å), bağ açıları($^\circ$) ve torsiyon açıları ($^\circ$).....	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Diazonyum iyonunun oluşma mekanizması.....	7
Şekil 2.2. Kenetlenme mekanizması.....	8
Şekil 2.3. Shotten-Bauman esterleşme tepkimesi ile akrilolil türevi sentezi.....	8
Şekil 2.4. Karbonil grubuna konjuge çifte bağı bulunan bazı bileşikler ve absorpsiyon değerleri.....	10
Şekil 2.5. Azo bileşiğinin moleküler parçalanması	16
Şekil 2.6. Azobenzenin kütle spektrumu	16
Şekil 2.7. Monoazoeterlerin temel parçalanma işlemleri	17
Şekil 4.1. VII numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	39
Şekil 4.2. VIII numaralı bileşiğin IR spektrumu	40
Şekil 4.3. XXXV numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	41
Şekil 4.4. XXXXVI numaralı bileşiğin IR spektrumu	42
Şekil 4.5. IX numaralı bileşiğin UV spektrumu	48
Şekil 4.6 X numaralı bileşiğin UV spektrumu.....	49
Şekil 4.7. XXIX numaralı bileşiğe ait UV spektrumu.....	49
Şekil 4.8. XXX numaralı bileşiğe ait UV spektrumu	50
Şekil 4.9. III numaralı bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.10. IV numaralı bileşiğin ¹ H- NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.11. XXV numaralı bileşiğin ¹ H- NMR spektrumu	57
Şekil 4.12. XXVI numaralı bileşiğin ¹ H- NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.13. IX numaralı bileşiğin ¹³ C- NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.14. X numaralı bileşiğin ¹³ C- NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.15. XIX numaralı bileşiğin ¹³ C- NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.16. XX numaralı bileşiğin ¹³ C- NMR spektrumu	63
Şekil 4.17. 2,6-dimetil-4-(4-klorofenildiazenil)fenol (XXXI) bileşiğinin moleküler yapısı ...	69
Şekil 4.18. 2,6-dimetil-4-(4-klorofenildiazenil)fenol (XXXI) bileşiğinin kristal yapıdaki yerleşimi	70
Şekil 4.19. 2,6-dimetil-4-(4-tert-butilfenildiazenil)fenilakrilat (XXVI) bileşiğinin moleküler yapısı.....	73
Şekil 4.20. 2,6-dimetil-4-(4-tert-butilfenildiazenil)fenilakrilat (XXVI) bileşiğinin kristal yapıdaki yerleşimi	74

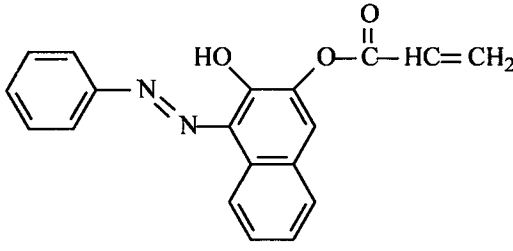
1. GİRİŞ

Azo bileşikleri, yapısında en az iki yada daha fazla sayıda aromatik halkayı birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor olarak azo (diazen), $-N=N-$, grubu bulunduran bileşikler olup, çeşitli sübstitüe gruplar bulundurlar. Azo grubunun yan taraflarına çeşitli sübstitüe aromatik grupların veya birden fazla sayıda azo grubunun girmesiyle hemen hemen tüm renklerin oluşumu sağlanabilir (1). Sistematik adlandırma yöntemine göre diazen adı verilen azo grubu, azot atomları arasında çift bağ ve azot atomu üzerindeki elektron çiftleri nedeniyle geometrik izomeri göstererek, farklı fiziksel özellikleri bulunan cis- (Z-) ve trans- (E-) izomerlerine sahip olurlar (1).

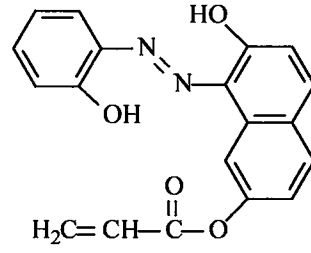
Modern organik kimyanın henüz başlangıcı olan 1858 yılında Peter Griess aromatik diazo bileşiklerini sentezledi (2) ve ardından 1864'de ise diazonyum tuzlarını kenetleyerek azo boyarmaddelerini elde etti (3). Bu tarihten sonra krisoidin, parared, bismark braun gibi çok sayıda azo boyarmaddesi üretilmiştir. 1880 yılında tekstil ürünleri üzerinde azo boyarmaddesi oluşturma yöntemi geliştirilmeye başlanmış olup, pamuklu tekstil ürünleri önce bazik β -naftol çözeltisiyle muamele edilmiş; sonra anilin, toluidin, naftilamin ve aminoazobenzenin diazonyum tuzu çözeltileriyle etkileştirilerek pamuklu tekstil ürünü üzerinde azo boyarmaddeleri meydana getirilmiştir (4). 1912 yılında ise salisilik asit içeren azo boyarmaddelerinin metal komplekslerinin elde edilmesiyle metal kompleksli boyarmaddeler üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmış ve bunu izleyen yıllarda 2,2'-dihidroksiazo boyarmaddelerinin metal kompleksleri sentezlenmiştir. Böylece bir metal iyonu ile bir mol boyarmaddenin etkileştirilmesiyle 1:1 metal kompleks boyarmaddeler sınıfı geliştirilmiştir (3). 1949 yılında 1:2 metal kompleks boyarmaddeler, 1950'den sonra çeşitli heterosiklik bileşiklerden reaktif boyarmaddeler sentezlenerek, haslık özellikleri çok daha yüksek olan boyarmaddeler üretilmiş oldu (4). Daha sonraki tarihlerde fonksiyonel gruplar bulunduran ve farklı kromofor grupları içeren çok sayıda azo bileşiklerinin türevi sentezlenmiştir. Bu bileşikler geleneksel olarak boyama amacıyla sentezlenebildiği gibi yüksek teknolojiye kullanmak amacıyla da yapılmışlardır (5).

Yapısında polimerleşebilen akrilol grubu içeren fenilazo- β -naftol türevi olan 1 numaralı bileşik ve bazı türevleri sentezlenip spektroskopik özellikleriyle belirlenmiştir (6). 2 numaralı ve onun metal kompleksi olan 3 numaralı bileşiklerin türevleri

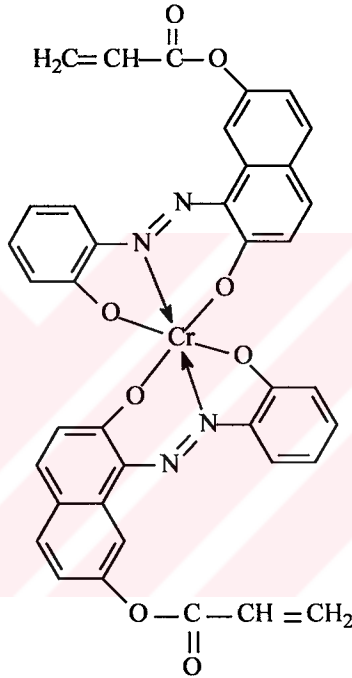
sentezlenip spektroskopik özellikleri ve haslık özellikleri belirlenmiş olup yün ve naylon türü kumaşları boyamada iyi sonuçlar sağladığı görülmüştür (7).



1



2

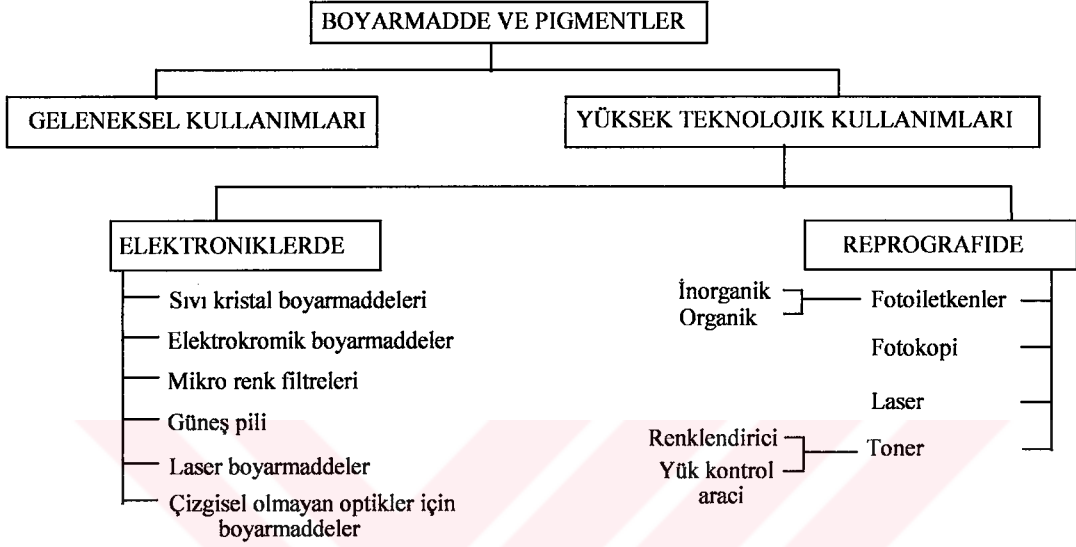


3

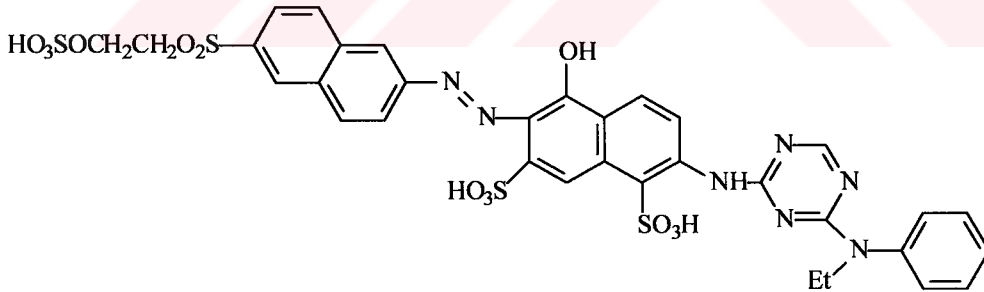
Organik boyarmaddeler geleneksel olarak; tekstil, kağıt, plastik, deri, kozmetik, mürekkep ve besin endüstrisi gibi değişik alanlarda çeşitli maddelerin çekiciliğini ve dayanıklılığını artırmak amacıyla kullanılmaktadır (4). Günümüzde ise elektronik, özellikle reprografi gibi ileri teknoloji endüstrilerinde de büyük önem kazanmışlardır. Bazı reprografi uygulamalarında organik renklendirici geleneksel rolüne uygun olarak kağıt veya plastik gibi bir materyale renk vermek için kullanılır. Buna örnek olarak ink-jet (mürekkep püskürtmeli) yazıcı, termal transfer baskı boyarmaddeleri, fotokopi, lazer yazıcılarındaki renkli tonerlerin boyarmadde ve pigmentleri verilebilir. Bu uygulamaların bazılarında organik renklendiricilerin rengi değil, elektriksel etkileri önemlidir. Bunlar; hem fotokopi hem de lazer yazıcılarının temel özelliği olan

tonerlerin elektrostatik yüklenmeleri ve fotoiletkenlikleri, ayrıca optik veri saklamada kullanılan IR ışınlarının seçici absorpsiyonu gibi etkilerdir. Renklendiricilerin en önemli ileri teknoloji alanları; elektronik ve reprografi endüstrileri olup Tablo 1.1'deki gibi sınıflandırılabilirler (8).

Tablo 1.1. Boyarmadde ve pigmentlerin yüksek teknolojide kullanım alanları

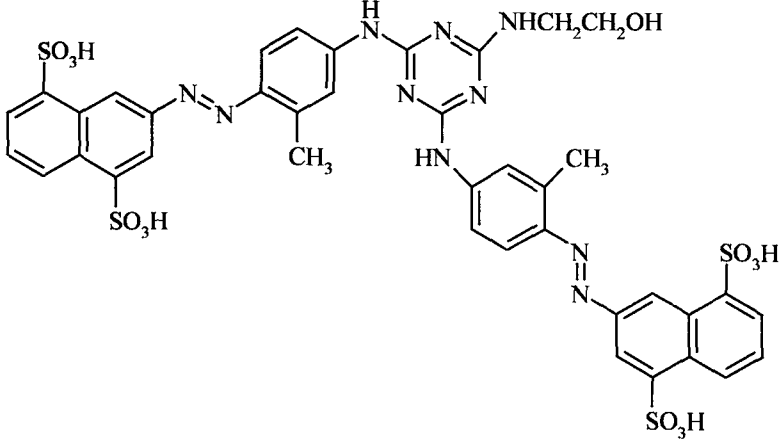


Naylon, yün ve ipek gibi elyafları boyayabilmesi yanı sıra parlak, yüksek yıkama haslığı ve solmayan renk tonuna sahip olan 4 numaralı reaktif boyarmadde, azo boyarmaddelerin geleneksel kullanımlarına bir örnektir (5).

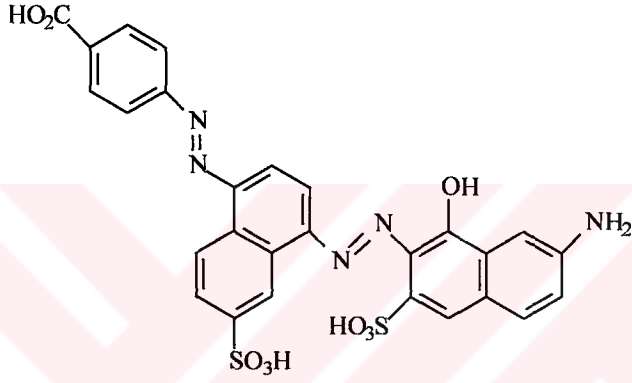


İnk-jet sistemlerde kullanılmak amacıyla sentezlenen ve sülfonik grupları içeren 5, 6 ve 7 numaralı boyarmaddeler su ve ışığa karşı iyi derecede haslığa sahiptirler (5).

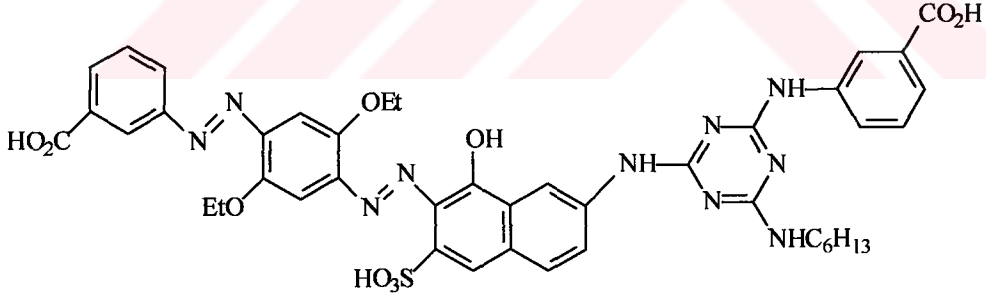
4



5

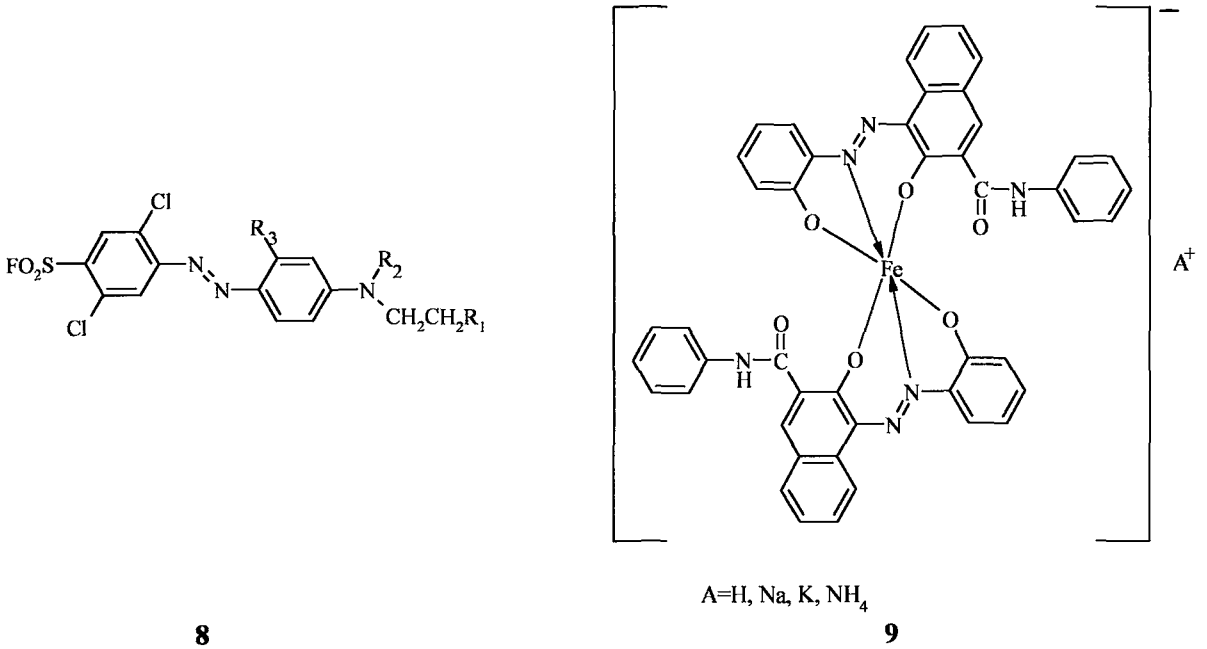


6

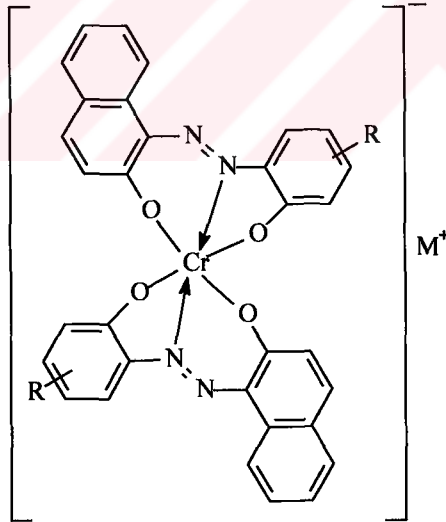


7

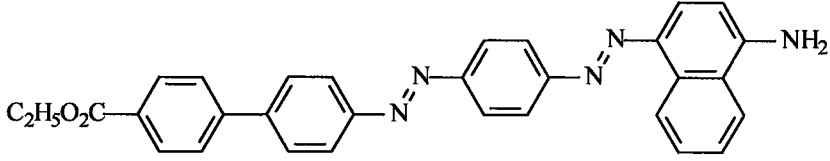
8 ve 9 numaralı boyarmaddeler tonerlerde kullanılmak amacıyla sentezlenmiş olup, toner parçacıkları üzerinde elektrostatik yük kontrolünü sağlamaktadırlar. 2:1 metal kompleksi olan 9 numaralı boyarmadde, sahip olduğu negatif yük sayesinde kopyalama kalitesini artırmaktadır (5).



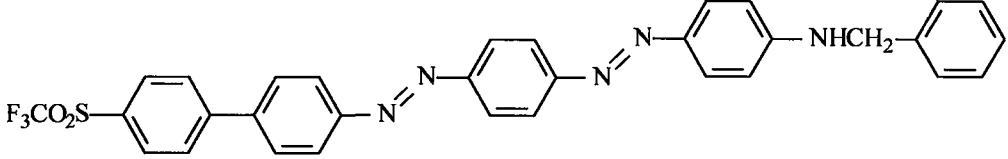
Sülfonik yada karboksilik asit grubundan yoksun 2:1 krom kompleksi azo boyarmaddeler **10** numaralı bileşikte olduğu gibi kusursuz negatif yük kontrol aracı olarak kullanılmaktadırlar (8).



Bazı azo bileşiklerinin önemli kullanımlarından biri de sıvı-kristaller olup; dijital saatlerde, hesap makinelerinde, araba ve uçak panellerinin ekranları gibi elektro-optik aletlerdeki uygulamaları sonucunda ticari olarak önemli bir etkiye sahip olmuşlardır. **11** ve **12** numaralı bileşikler sıvı-kristal boyarmaddelere örnek olarak verilebilir (8).

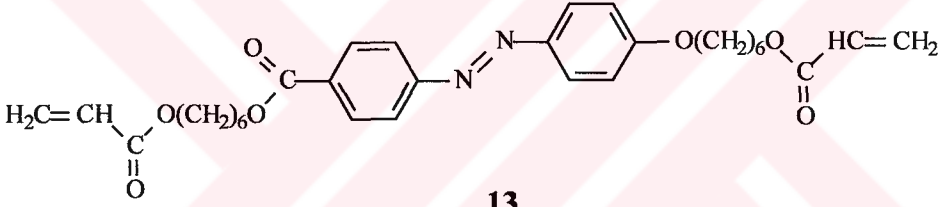


11

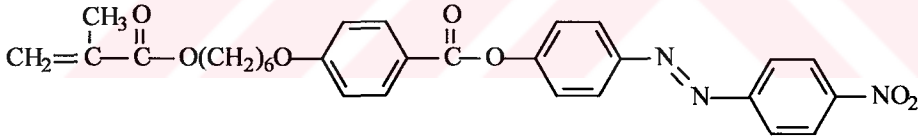


12

Sıvı-kristal boyarmadde olarak kullanılan ve yapısında polimerleşebilen grup içeren azobenzen türevlerine örnek olarak **13** (9) ve **14** numaralı(10) bileşikler gösterilebilir.



13



14

Bu çalışmada, 4-hidroksiazobenzen ve türevi boyarmaddelerin sentezlenmesi, sentezlenen boyarmaddeleri akriloyl klorür ile etkileştirerek karşılık gelen polimerleşebilme yeteneğine sahip ürünlerin elde edilmesi ve bu ürünlerin; IR, UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve X-ışınları teknikleri kullanılarak spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

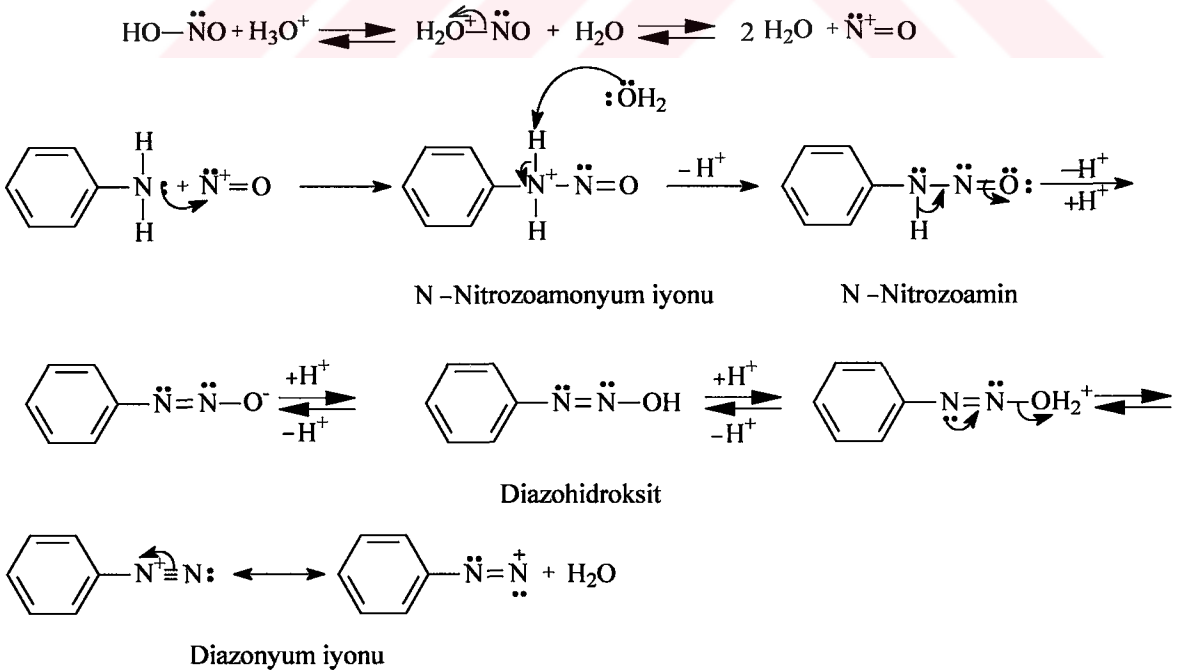
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Azo Bileşiklerinin Sentezi

Azo bileşiklerinin sentezi için; aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi, aromatik amin bileşiklerinin yükseltgenmesi, aromatik nitro veya nitrozo bileşiklerinin anilin türevleriyle etkileştirilmesi gibi değişik yöntemler bulunmakla birlikte, en büyük öneme sahip olan yöntem; diazolama ve kenetleme yöntemidir. Hem farklı özelliklere sahip anilinler hem de basit anilinler için çok sayıda diazolama ve izole etme yöntemi geliştirilmiş olmakla birlikte, genellikle doğrudan diazolama yöntemiyle aromatik diazonyum tuzları sentezlenip, uygun kenetleme bileşenleriyle etkileştirilip azo bileşikleri elde edilir (4).

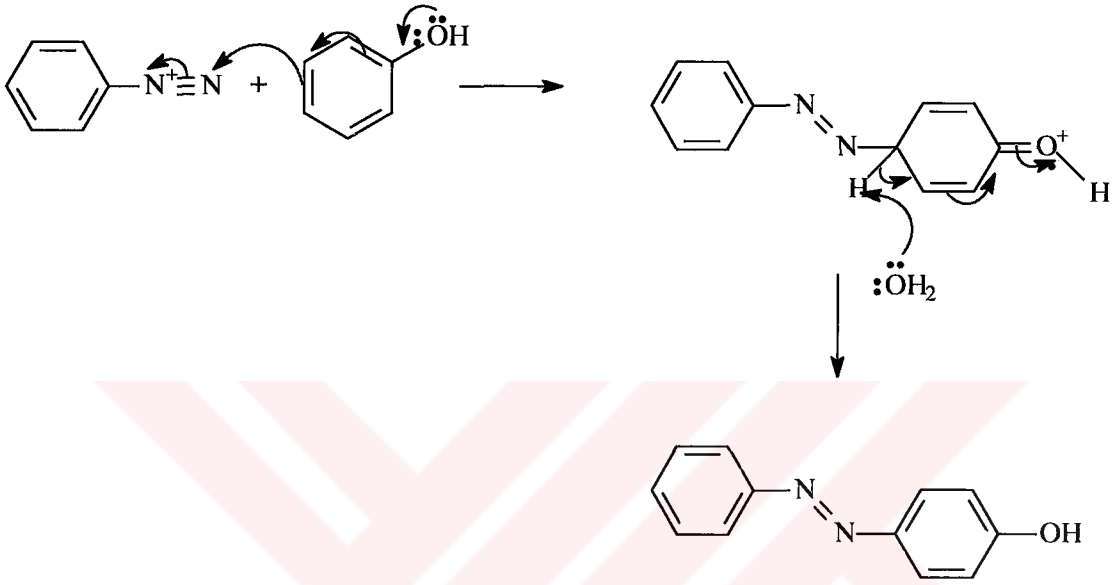
2.1.1. Anilin Türevlerinin Diazolanması ve Kenetlenmesi

Doğrudan diazolama yöntemine göre; asit çözeltisinde çözünebilen aromatik primer aminler, sulu mineral asit varlığında ve 0-5 °C aralığında sodyum nitrit çözeltisi ile etkileştirilerek diazolanır. Diazolama ortamında aminin en az 2,5 katı oranında mineral asidin bulunduğu ortamda, Şekil 2.1'deki reaksiyon mekanizmasında (11) görüldüğü gibi bir dizi tepkime ile diazolama tamamlanır (12).



Şekil 2.1. Diazonyum iyonunun oluşma mekanizması

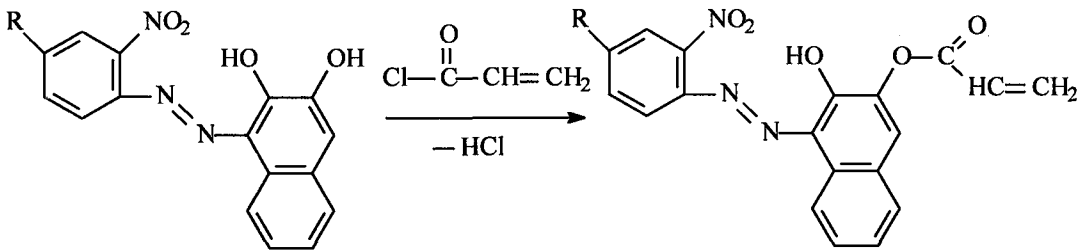
Diazonyum tuzları fenol, naftol, hidroksikinolin, tiyonaftol, anilin, aminofenol, aminonaftol, sülfonik ve karboksilik asit grupları içeren çok sayıda aromatik bileşiklerle etkileşerek karşılık gelen ürünleri oluştururlar. Aromatik diazonyum tuzları fenol türevleri ile hafif bazik yada nötral ortamlarda hızlı bir şekilde elektrofil olarak etkileşerek Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi kenetlenme mekanizması ile azo bileşiklerini oluştururlar (4, 13).



Şekil 2.2. Kenetlenme mekanizması

2.1.2. Azo Bileşiklerinin Akriloil Esterlerinin Sentezi

Boyarmaddelerin akriloil türevlerinin sentezinde, hidroksil grubu içeren azo bileşiği akriloil klorür ile Schotten-Bauman esterleşme tepkimesi vererek karşılık gelen bileşiği oluştururlar. Örnek olarak Şekil 2.3.'deki azo bileşiklerinin akriloil klorür ile vermiş oldukları ürün verilebilir. İki pozisyonunda bulunan hidroksil grubu, azo grubu azot atomu ile hidrojen bağı yaptığından esterleşme reaksiyonu vermez (6).



Şekil 2.3. Shotten-Bauman esterleşme tepkimesi ile akriloil türevi sentezi

2.2. Polimerleşebilen Azo Bileşiklerinin Spektroskopik Özellikleri

Tüm organik bileşiklerde olduğu gibi diazonyum tuzları ve azo bileşiklerinin yapıları da; IR, Raman, UV-VIS, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{15}N -NMR, Kütle ve X-ışınları gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanarak açıklanabilir. Bu tekniklerin yardımıyla moleküldeki atom veya grupların, yani molekül yapılarının belirlenmesi mümkün olur. Ancak X-ışınları dışında hiçbir yöntem yapı hakkındaki tüm bilgileri içermez.

2.2.1. Infrared (IR) Spektroskopisi

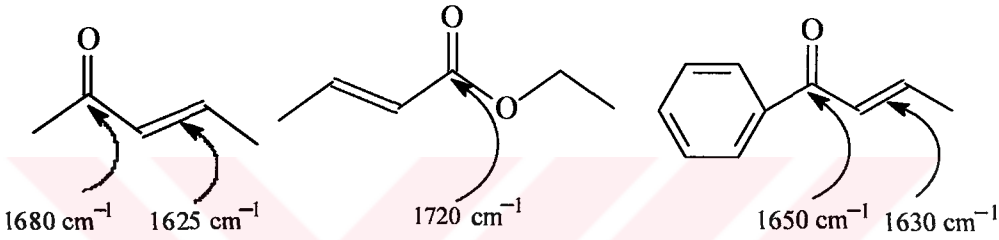
Bu çalışmada sentezlenen boyarmaddelerde; $-\text{OH}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{HC}=\text{CH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $\text{Ar}-\text{N}=\text{}$, $\text{Ar}-\text{O}-$ gruplarının ve aromatik yapının IR bölgede absorpsiyonları dikkat çekmektedir.

IR spektrumunda azo, $-\text{N}=\text{N}-$, grubunun absorpsiyonunun değişken olması ve bazen aromatik grup titreşimleri ile çakışması, bu teknikle yapı aydınlatılması işlemini güçleştirmesine rağmen, yine de yararlı bilgiler vermektedir. Simetrik azo bileşiklerindeki azo grubunun geçişi yasaklanmış olmakla birlikte, raman spektrumunda 1576 cm^{-1} 'de, antisimetrik azo bileşiklerinde ise $1630-1570\text{ cm}^{-1}$ ve $1440-1370\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri arasında $-\text{N}=\text{N}-$ gerilme titreşimleri ve 1150 cm^{-1} 'de ise $\text{Ar}-\text{N}=\text{}$ grubuna ait gerilme titreşimleri belirlenebilmektedir. Aromatik diazonyum tuzları ile ilgili çok sayıda çalışmalar yapılmış olup, $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ grubu $2310-2220\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri arasında kuvvetli bir absorpsiyon yapar.

Azo grubu dışında moleküle bağlı bazı diğer gruplar için titreşim değerleri; Fenolik $-\text{OH}$ gerilmesi $3650-3600\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin bir pik, hidrojen bağlı $-\text{OH}$ gerilmesi $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir pik olarak (14), $-\text{NO}_2$ grubu için $1570-1450\text{ cm}^{-1}$ ve $1370-1300\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde iki adet kuvvetli absorpsiyon, $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ yapısında bulunan metoksi $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimi 2850 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (14). Fenollerde $1390-1330\text{ cm}^{-1}$ $\text{O}-\text{H}$ bükülme ve $1260-1180\text{ cm}^{-1}$ arasında $\text{C}-\text{O}$ titreşimleri görülür. Esterlerin $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ titreşimleri; $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ arasında iki asimetrik çakışmış titreşim görülürken, α,β -doymamış asitlerin esterleri $1300-1160\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede çoklu pik olarak gözlenir (15). Aromatik yapıya ait $=\text{C}-\text{H}$ titreşimleri $3100-3000\text{ cm}^{-1}$, $1600-1450\text{ cm}^{-1}$ aralığında (14), $\text{Ar}-\text{F}$, $\text{Ar}-\text{Cl}$, $\text{Ar}-\text{Br}$ titreşimleri sırasıyla, $1250-1100\text{ cm}^{-1}$ (15), $1120-1020\text{ cm}^{-1}$ (14), $860-800\text{ cm}^{-1}$ (11) arasında bulunur. Tert-Bütil (Bu^t), metil ve metilen gruplarında bulunan $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimleri, $2980-2900\text{ cm}^{-1}$ aralığında,

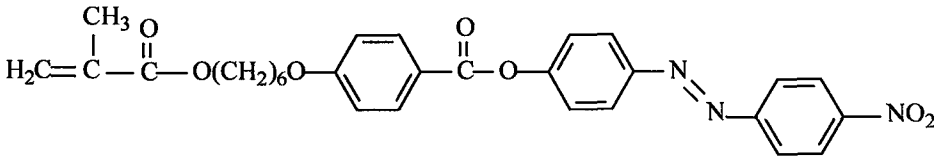
metilen grubuna ait düzlem içi asimetrik eğilme titreşimleri $1450-1480\text{ cm}^{-1}$, düzlem dışı asimetrik eğilme $1350-1150\text{ cm}^{-1}$, düzlem dışı eğilmesi $1100-700\text{ cm}^{-1}$ arasında, metil grubuna ait düzlem içi asimetrik eğilmesi $1470-1430\text{ cm}^{-1}$, düzlem içi simetrik eğilmesi $1380-1370\text{ cm}^{-1}$, Bu^t grubuna ait düzlem içi eğilmesi 1395 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} (çift band), düzlem dışı eğilmesi 1250 cm^{-1} ve 1210 cm^{-1} (çift band) bandlarında gözlenmektedir (14).

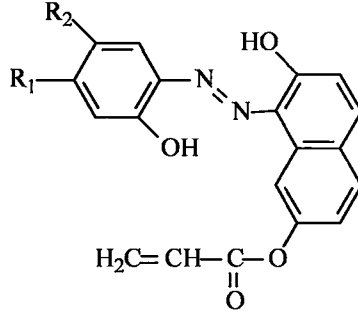
Karbonil grubu çevresindeki gruplara bağlı olarak $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik vermektedir. Ester karbonili, $1750-1740\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde şiddetli pik vermekle birlikte, konjuge olan $\text{CH}_2=\text{CH}-$ grubu ile, Şekil 2.4'de görüldüğü gibi daha düşük frekanslarda pikler verebilmektedir (14).



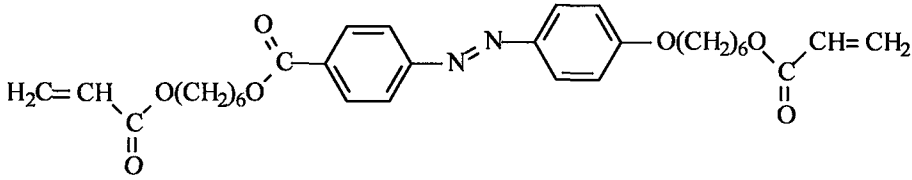
Şekil 2.4. Karbonil grubuna konjuge çifte bağlı bulunan bazı bileşikler ve absorpsiyon değerleri

Metakrilat ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$) grubu içeren **15** numaralı bileşikte 1715 cm^{-1} ve 1733 cm^{-1} 'de karbonil ve 1638 cm^{-1} 'de 1-metiletenil piki (10, 16); **16** numaralı genel yapısı ile gösterilen bileşiklerde $1750-1758\text{ cm}^{-1}$ arasında karbonil ve $1628-1622\text{ cm}^{-1}$ arasında etenil pikleri (17); **17** numaralı bileşikte 1721 cm^{-1} karbonil ve 1632 cm^{-1} 'de etenil grubu (9) pikleri belirlenmiştir.



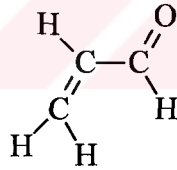


16

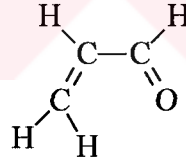


17

Karbonil ve etenil grubu titreşim piklerinin şiddeti α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin konformasyonu hakkında bilgi verir. Genellikle s-trans konformasyonunda bulunan, **18** numaralı bileşiğin karbonil bağının şiddeti, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -bağının şiddetinden fazla olup, s-cis konformasyonunda ise, **19**, tam tersi söz konusudur (14).



18



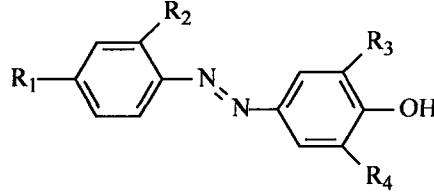
19

2.2.2. Ultraviole-Visible (UV-VIS) Spektroskopisi

UV-VIS spektroskopisi yöntemi azo bileşiklerinin yapısı hakkında genel bilgi vermektedir. Azobenzen türevlerinin UV-VIS spektrumları ile moleküler geçişleri incelemek mümkün olup, burada azo grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ ve özellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri belirlenebilmektedir. 4-Hidroksiazobenzen türevlerinde azo grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi belirlenmiş olup, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yasaklanmış olması nedeniyle gözlenmemektedir. Monosüstitüe azo bileşiklerinde, bağlı grubun elektron verme kuvvetine göre absorpsiyon uzun dalga boyuna kaymakta, yapıdaki diğer aromatik halkaya da elektron çekici grubun bağlanması durumunda bu kayma daha da artmaktadır. Ayrıca aynı

halkadaki elektron verici grup sayısının artması halinde absorpsiyon daha uzun dalga boyuna kaymaktadır (1, 18).

20 numaralı bileşiğe ait etil alkoldeki UV absorpsiyon değerleri Tablo 2.1’de verilmiştir:



20

Tablo 2.1. 20 Numaralı bileşiğin etanol içerisindeki UV absorpsiyon değerleri

BİLEŞİK				$\pi \rightarrow \pi^*$	
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
(CH ₃) ₃ C	H	CH ₃	CH ₃	358	25650
O ₂ N	H	CH ₃	CH ₃	392	23220
O ₂ N	Cl	CH ₃	CH ₃	403	23150
H	Cl	H	H	357	21940
H	Cl	CH ₃	CH ₃	364	24140
H	H	CH ₃	CH ₃	351	23600

UV-VIS bölgedeki geçişlerin yeri ve şiddeti; ortamın polaritesi, sübstitüentlerin yapısına ve pozisyonuna bağlı olup, bunlar değiştikçe batokromik ve hiper- veya hipokromik etkiler gözlenmektedir. para-Hidroksiazobenzen türevleri ile yapılan bir araştırmada batokromik etki gösterme sırası; -NO₂> -COOH> -OH> -I> -Cl> -CH₃ şeklinde; ayrıca aynı bileşik üzerine çözücünün polaritesinin absorpsiyon dalga boyu üzerine; C₂H₅OH> C₂H₅OC₂H₅> CHCl₃> CCl₄= siklo-C₆H₁₂ şeklinde değiştiği belirlenmiştir (4).

4-Hidroksiazobenzen türevi boyarmaddelerin UV-VIS spektrumları alkali çözeltilerde absorpsiyon dalga boyu batokromik kayma ile artmaktadır. 4'-Nitro-4-hidroksiazobenzen bileşiğinin dimetilformamid (DMF) içerisinde absorpsiyon dalga boyu 385 nm (26400) iken (1), aynı bileşiğin tetraetilamonyum hidroksitli DMF içerisinde absorpsiyon dalga boyunun 605 nm (60000) olarak bulunmuştur (1, 19).

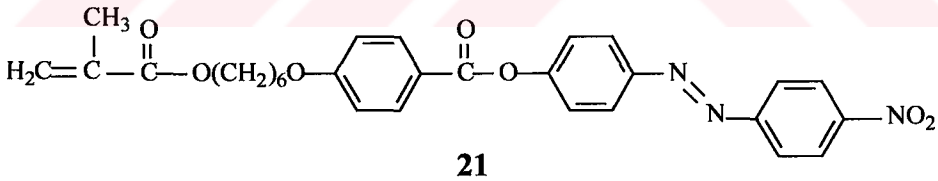
Hidroksiazo boyarmaddelerin 320-460 nm bölgesinde iki absorbsiyon pikine sahip olabilmekte olup daha kısa dalga boyunda olan pik azo tautomerlere ve uzun dalga boyuna sahip olan diğer pik ise hidrazon tautomerlere ait olabilmektedir (19).

Aseton molekülünde 190 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$, 280 nm'de $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmekte iken, karbonil grubu ile konjuge bir veya birden fazla çift bağ bulunması durumunda konjugasyon nedeniyle geçişler düşük enerjili olacaklarından absorbsiyon uzun dalga boylarına kaymaktadır. Tablo 2.2'de karbonil ile konjuge $\text{CH}_2=\text{CH}-$ grubu içeren iki bileşiğin $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri görülmektedir (14).

Tablo 2.2. Konjugasyon ile $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin daha uzun dalga boyuna kayması

BİLEŞİK	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{\text{maks.}}$	$\text{Log } \epsilon_{\text{maks.}}$	$\lambda_{\text{maks.}}$	$\text{Log } \epsilon_{\text{maks.}}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	215	3,9	320	1,3
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	270	4,5	336	1,6

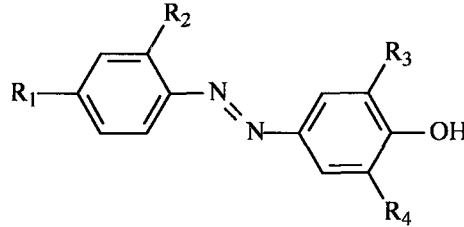
Akriloyl grubu içeren 21 numaralı bileşiğin UV spektrumunda 263,5 nm'de aromatik halkalara ait, 346 nm'de azo grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir (10).



2.2.3. Nükleer Mağnetik Resonans (NMR) Spektroskopisi

NMR spektroskopisi tekniği, azo bileşiklerinin yapılarının belirlenmesinde en uygun bilgileri vermekte olup, ^1H -NMR tekniği ile yapıdaki protonların türleri, yerleri ve sayıları hakkında bilgi edinilerek yapının aydınlatılması kolaylaşır (4). NMR ile yapı hakkında detaylı bilgi elde edilmekle birlikte, kesin yapı tayini için tüm spektroskopik yöntemlerden elde edilen bilgiler yorumlanarak sonuca varılması en doğru işlemdir (20).

Tablo 2.3’de daha önce sentezlenmiş akriloil grubu içermeyen hidroksi türevi olan bazı bileşiklere ait (22 numaralı bileşik) grupların $^1\text{H-NMR}$ değerleri verilmiştir. Çözücünün polaritesine bağlı olarak, CCl_4 ve CDCl_3 içinde $-\text{OH}$ grupları yaklaşık 5 ppm’de pik verirken, DMSO-d_6 içinde ise 9,00-10,00 ppm arasında pik verdikleri gözlenmektedir (4, 21).

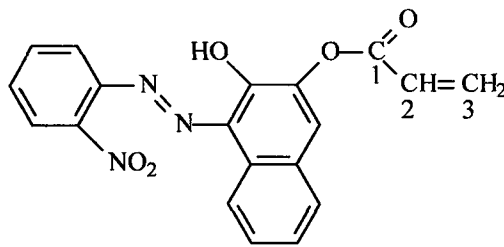


22

Tablo 2.3. 22 Numaralı bileşiğin farklı türevlerine ait $^1\text{H-NMR}$ değerleri

	R_1	R_2	R_3	R_4	Aromatik	$-\text{OH}$	$-\text{Bu}^t$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$
1*	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H	H	H	6,70-7,98	5,00	1,36	-	-
2*	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H	CH_3	CH_3	7,30-7,86	4,85	1,35	-	2,30
3*	NO_2	H	CH_3	CH_3	7,64-8,56	5,16	-	-	2,38
4*	NO_2	Cl	H	H	6,98-8,54	5,78	-	-	-
5***	NO_2	Cl	CH_3	CH_3	7,62-8,43	9,48	-	-	2,30
6*	NO_2	Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H	6,70-8,48	5,28	1,50	-	-
7***	NO_2	H	H	H	6,80-8,50	9,65	-	-	-
8**	OCH_3	H	H	H	6,80-8,00	8,90	-	3,80	-

* CDCl_3 veya CCl_4 ** $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ içerisinde *** DMSO-d_6



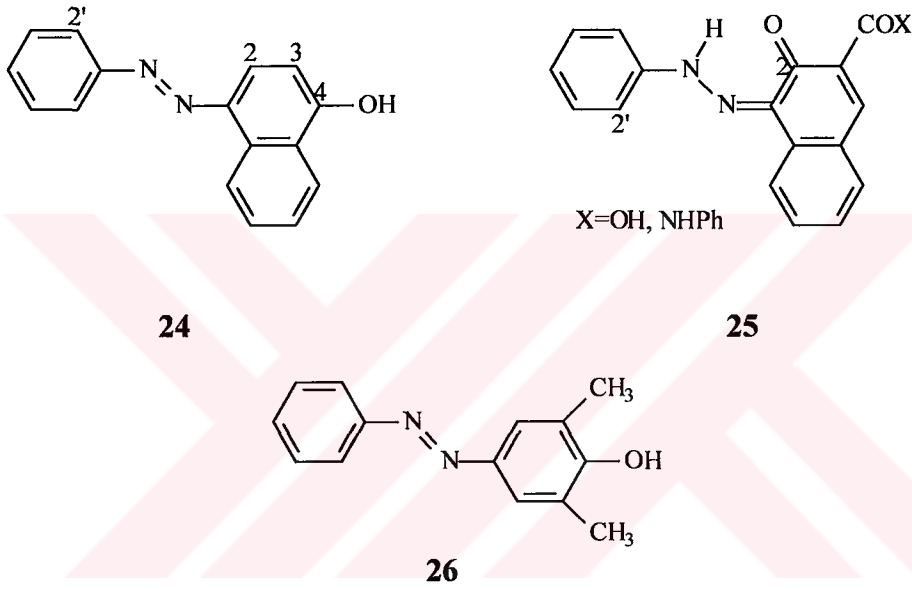
23

23 numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2 numaralı karbondaki protonun kimyasal kayma değeri 6,42 ppm’de (dubletin dubleti), 3 numaralı karbondaki 2 protondan cis konumunda bulunan 6,10 ppm’de (dubletin dubleti), trans konumundaki ise 6,65 ppm’de (dubletin dubleti) pikler verdiği gözlenmiştir (6).

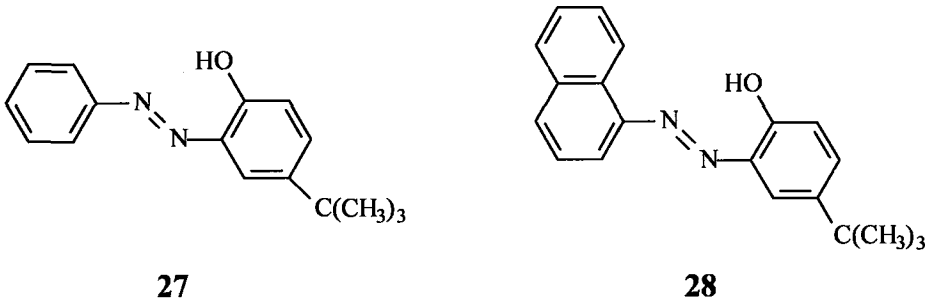
$^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisinde aromatik karbon atomlarının rezonansları 100-150 ppm arasında bölgesinde bulunurken, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ ve $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ karbonlarına ait pikler

16-30 ppm bölgesinde bulunurlar (14). Akrilolil karbonilindeki karbon atomu 164 ppm civarında rezonansa gelmektedir (6, 17). **26** numaralı bileşiğe ait CDCl_3 içerisindeki ^{13}C -NMR değerleri; 16,05; 122,38; 123,93; 124,13; 128,26; 129,26; 129,04; 130,27; 152,21; 155,91 (4), **23** numaralı bileşikte 1, 2 ve 3 numaralı karbon atomlarına ait ^{13}C -NMR değerleri sırasıyla, 164; 127,8; 133,5 olarak belirlenmiştir (6).

^{13}C -NMR sonuçlarından **24** numaralı bileşiğin 4 nolu karbon atomunun 157 ppm'de gözlenen piki ile bileşiğin tamamıyla azo şeklinde bulunduğu **25** numaralı bileşiğin ise 2 nolu karbon atomunun 171 ppm'de karbonil grubuna ait pik ile hidrazon türevinin baskın olduğu belirlenmiştir (22).



^{15}N -NMR spektroskopisinde azo grubuna ait molekül içi hidrojen bağı yapmış bulunan azot atomu, **27** ve **28** numaralı bileşiklerde sırasıyla 69,4 ve 62,6 ppm'de pik verirken , hidrojen bağı yapmamış diğer azot atomu sırasıyla 126,9 ve 123,5 ppm'de pik vermektedirler. Bu sebeple azo-hidrazon tautomerlerinin belirlenmesinde ^{13}C -NMR spektroskopisinde büyük önem taşımaktadır (23, 24).

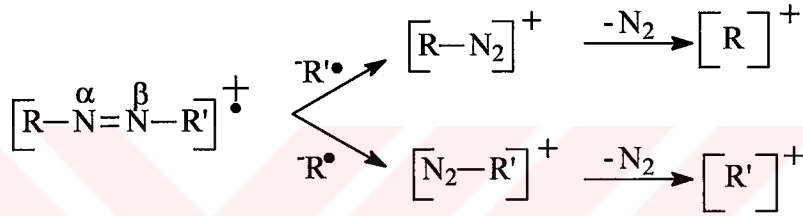


2.2.4. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektrometrisi, günümüzde mevcut spektroskopik yöntemler arasında molekülün yapısı hakkında bilgi verebilen ve çoğu kez molekül kütlesinin ve de molekül formülünün bulunmasını sağlayabilen önemli bir yöntemdir (14).

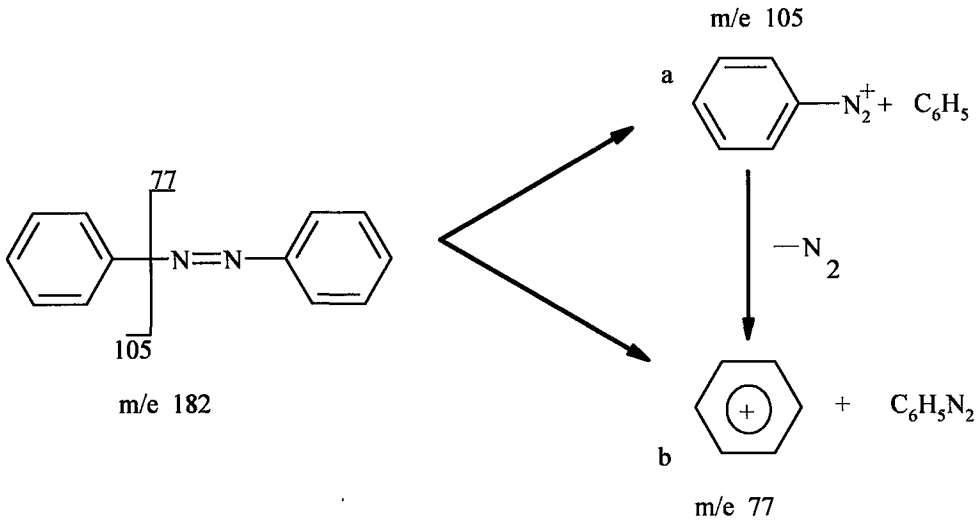
Azobenzen ve diğer aromatik azo bileşiklerinin kütle spektrumları önemli moleküler parçacıklar vermekte olup, genellikle elektron bombardımanı ile oluşmuş olan azobenzen iyonları, çok iyi bir şekilde tanımlanmış ve karakterize edilmiştir (4).

Simetrik ve simetrik olmayan azo bileşikleri Şekil 2.5’de görüldüğü gibi önce iki parçaya ayrılmakta, ardından N_2 gazı ayrılması sonucu karşılık gelen ürünler oluşmaktadır.



Şekil 2.5. Azo bileşiğinin moleküler parçalanması

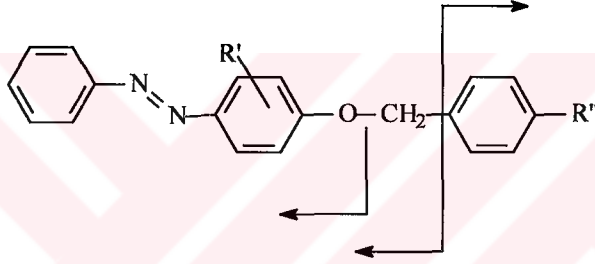
Şekil 2.6’da görüldüğü üzere azobenzenin C-N bağının kararlı a ve b gibi iki parçaya ayrıldığı; ayrıca a parçasında azot gazı oluşturarak fenil grubu içeren b’ye dönüştüğü ve bu mekanizmanın simetrik azobenzen türevleri için tipik olduğu bilinmektedir (25).



Şekil 2.6. Azobenzenin kütle spektrumu

Monosübstitüe azobenzenler benzer özellik göstermekle birlikte, benzen halkalarından birinin sübstütüsyonuna göre, 4-metilazobenzende olduğu gibi iki farklı iyon meydana getirirler. Genellikle, benzen halkası üzerinde farklı pozisyonlarda bulunan izomerlerin durumu kütle spektrumlarında gözlenemez. 2-Pozisyonlarında -OCH₃, -COOC₂H₅ gibi sübstütüentleri içeren azobenzen türevlerinde ise, azot gazı çıkarak bifenil radikalleri oluşmakta ve daha da ileri giderek iki adet hidrojen daha kaybederek karşılık gelen radikalleri oluşturmaktadır (25).

Şekil 2.7’de görülen azoeter bileşiğinde elektron bombardımanı sonucunda, yan grupta bulunan -O-CH₂- bağı öncelikle kırılarak + yüklü oksijen bulunan azo bileşiği ve diğer iyonlar oluşur. Ardından azobenzen ve türevlerine uygun olarak Şekil 2.6’deki gibi ve takı gruplarına uygun parçaları oluşturur (26).

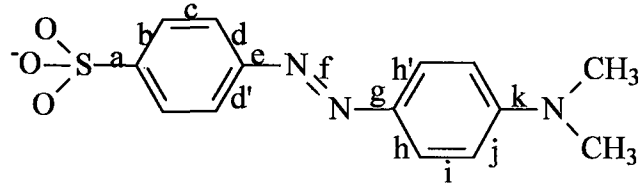


Şekil 2.7. Monoazoeterlerin temel parçalanma işlemleri

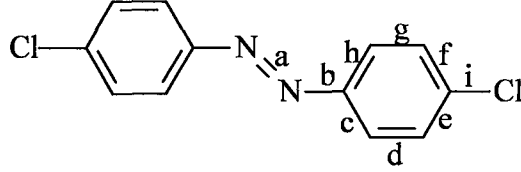
2.2.5. X-ışınları Yapı Analizi

X-ışınları yöntemi, tek kristal halde bulunan bileşiklerin yapılarını açıklamak için kullanılan önemli bir yöntemdir.

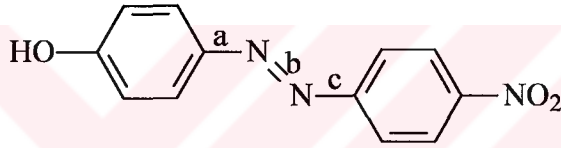
Bazı azo bileşiklerinin yapıları X-ışınları yöntemleri ile incelenerek; kristal yapıları, bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenmiş olup; Tablo 2.4’de metil oranj, 4,4’-diklorazobenzen ve 4-hidroksi-4’-nitroazobenzen bileşiklerine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Å ve ° olarak verilmiştir. Bu bileşikler azo grubuna göre trans yapıda olup, sübstütüe fenil grupları yaklaşık aynı düzlemde bulunmaktadır (25, 27, 28, 29, 30).

Tablo 2.4 Azobenzen türevi bazı bileşiklere ait X-Işınları verileri

$a = 1,780$ $b = 1,380$ $c = 1,388$ $d = 1,376$ $e = 1,440$ $f = 1,244$ $g = 1,407$ $h = 1,392$ $i = 1,372$ $j = 1,406$ $k = 1,365$ $de = 116^\circ$ $d'e = 125^\circ$ $ef = 112,6^\circ$ $fg = 115,0^\circ$ $gh = 115^\circ$ $gh' = 127$



$a = 1,252$ $b = 1,443$ $c = 1,378$ $d = 1,385$ $e = 1,382$ $f = 1,381$ $g = 1,387$ $h = 1,399$ $i = 1,737$ $ab = 112,6^\circ$ $bc = 114,2^\circ$ $bh = 125,9^\circ$



$a = 1,414$ $b = 1,260$ $c = 1,421$, $ab = 114,54^\circ$ $bc = 113,87^\circ$,

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bileşiklerin sentezinde; diazolanacak anilin (Merck, %99) ve anilin türevleri olarak; 4-metilanilin (Merck, %99), 4-etilanilin (Merck, %99), 4-tert-bütilanilin (sigma), 4-nitroanilin (Merck, %98), 4-floranilin (Across organics, %98), 4-kloranilin (Merck, %99), 4-bromanilin (Across organics, %98), 4-metoksianilin (Merck, %98), kenetlenme bileşeni olarak; fenol (Merck, %99) ve 2,6-dimetilfenol (Merck, %98), diazolama reaktifi olarak; sodyum nitrit (Merck kimya, %99), derişik hidroklorik asit (Merck, %37), tamponlama için sodyum asetat (Merck, %99), diazolamayı kontrol etmek için potasyum iyodür; sentezlenen bileşikleri akriloillemek için akriloil klorür (Merck, %99,5) kullanıldı.

Saflaştırma işlemlerinde, metanol (Merck, %99), etanol (Delta, %99,5), dimetilformamit (Merck, %99), kloroform (Merck, %99), glasiyal asetik asit (Merck) kullanıldı.

Saflık kontrolü için ince tabaka kromatoğrafisinde destek maddesi olarak 0,25 mm kalınlığında Kieselgel 60HF₂₅₄ ile yürütücü olarak etil alkol ve saf su kullanıldı.

Spektroskopik çalışlarda; etil alkol (Delta, %99,5), DMF (Merck, %99), kloroform (Merck, %99), potasyum bromür (Merck), DMSO-d₆ (Sigma, %99) kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Aletler

- Sentezlenen bileşiklerin saflık kontrol yöntemleri, 0,25 mm kalınlığında Kieselgel 60 HF₂₅₄ ince tabakası kullanılarak gerçekleştirildi.
- İnce tabaka kromatoğrafisi (TLC) için CAMAG marka UV-Cabinet II cihazı kullanıldı.
- Erime noktasını belirlemek için GALLENKAMP elektrotermal, dijital göstergeli erime noktası cihazı kullanıldı.
- Boyarmaddelerin IR spektrumları FTIR-8900 SCHIMADZU Spektrofotometresi

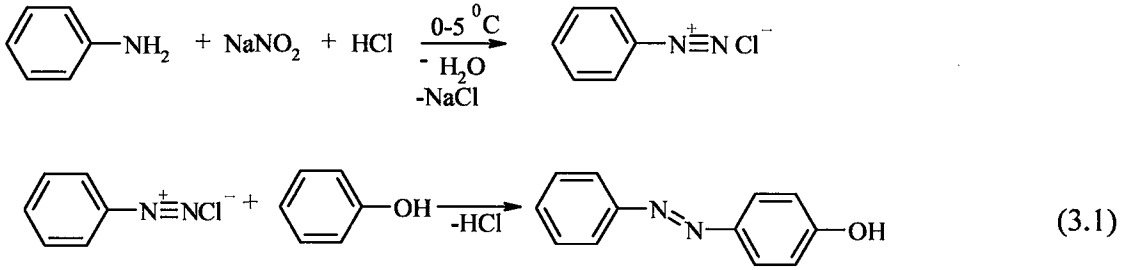
- Boyarmaddelerin UV-VIS spektrumları UNICAM UV2 UV/VIS spektrofotometresinde alındı.
- Boyarmaddelerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları VARIAN EM 360L NMR adlı 200 MHz'lik spektrofotometre ile kaydedildi.
- Boyarmaddelerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yapıldı
- Kristal yapılarının çözümlerinde CCD difraktometre (AXS Bruker) difraktometresi kullanıldı.

3.2. Sentez Çalışmaları

3.2.1. (E)-(Fenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(fenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-hidroksiazobenzen] (I)

Anilin (0,02 mol; 1,83 ml), 40 ml saf su ve derişik hidroklorik asit (4,7 ml; $5,63 \cdot 10^{-2}$ mol) içerisinde çözümlerek 0-5°C aralığına kadar soğutuldu. NaNO_2 (1,38g; 0,02mol) 10 ml saf su içerisinde çözümlerek 0-5°C aralığına kadar soğutulduktan sonra anilinyum klorür çözeltilisine sıcaklığın artmamasına dikkat edilerek damla damla eklendi. Diazolanmanın tamamlanıp tamamlanmadığı doygun sodyum iyodür çözeltilisi ile kontrol edildikten sonra 30 dakika daha karıştırılarak diazolama işlemi gerçekleştirildi. Diazonyum tuzu kenetlenme işleminden önce 15 ml su içerisindeki sodyum asetat (5g) çözeltilisi ile tamponlandı.

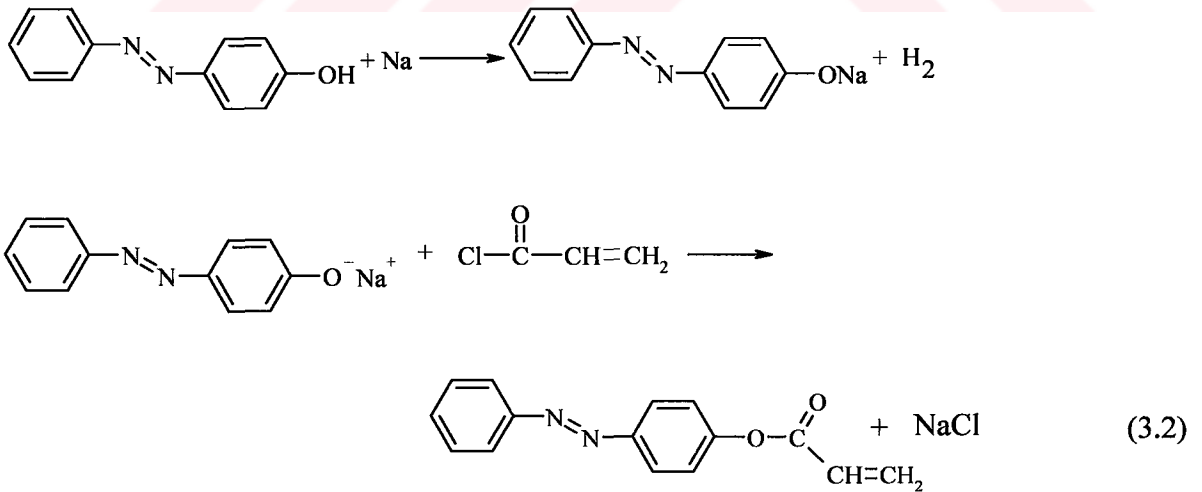
Sentezlenen diazonyum tuzu üzerine, fenol, (1,77ml; 0,02 mol) içinde sodyum hidroksit (0,8g; 0,02mol) bulunan 10 ml su içinde çözümlerek soğutuldu ve daha önce hazırlanmış olan diazonyum tuzu çözeltilisine damla damla ilave edildi. Karışım iki saat boyunca karıştırıldı, ardından asitlendirilip oluşan katılar süzldü. Bol soğuk suyla yıkanarak desikatörde kurutuldu. Elde edilen bileşik asetik asit/su karışımında saflaştırıldı. Verim %68; EN: 152-154 °C.



Sentezlenen tüm azo bileşikleri (III, V, VII, IX, XI, XIII, XV, XVII, XIX, XXI, XXIII, XXV, XXVII, XXIX, XXXI, XXXIII, XXXV) benzer yöntemle elde edildi.

3.2.2. (E)-(4-Akrioloilsifenil)(fenil)diazen [4-(fenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akri- loiloksiazobenzen] (II)

Boyarmadde (0,5g; $2,53 \cdot 10^{-3}$ mol) susuz tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözülerek, metalik sodyum (0,058g; $2,53 \cdot 10^{-3}$ mol) eklendi ve azot atmosferinde bir gece boyunca karıştırıldı. Meydana gelen boyarmaddenin sodyum tuzu üzerine azot atmosferinde akrilolil klorür (0,21ml; $2,53 \cdot 10^{-3}$ mol) direkt olarak damla damla ilave edildi. Karışım iki saat boyunca karıştırıldı. Oluşan sodyum klorür süzüldü, çözelti içerisine su ilave edildi ve çöken son ürün süzülüp kurumaya bırakıldı. Meydana gelen bileşik etil alkol-su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %40; EN: 62-64 °C olarak belirlendi.

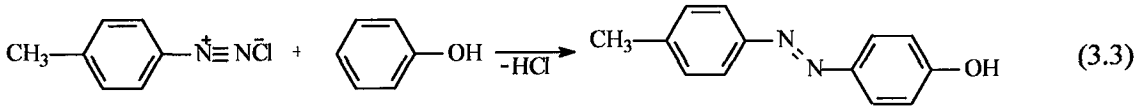


$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 71,42; H: 4,79; N: 11,10 olup, deneysel değerler ise C: 71,65; H: 4,96; N: 10,78 olarak bulundu.

Sentezlenen tüm akriloil türevli azo bileşikleri (IV, VI, VIII, X, XII, XIV, XVI, XVIII, XX, XXII, XXIV, XXVI, XXVIII, XXX, XXXII, XXXIV, XXXVI) benzer yöntemle elde edildi.

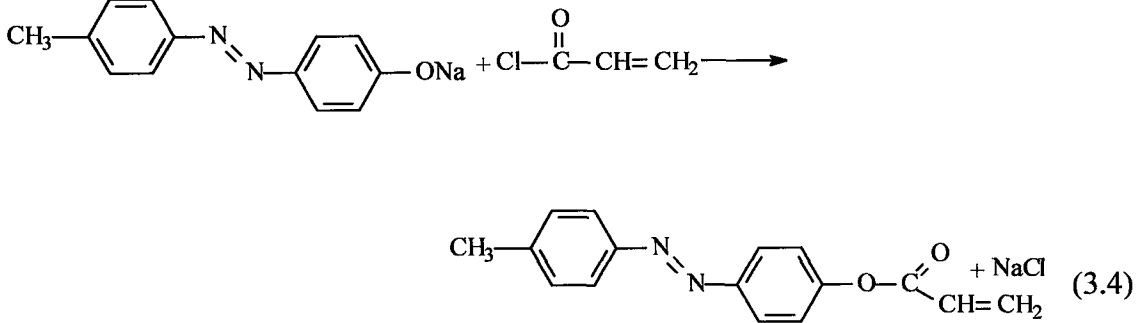
3.2.3. (E)-(4-Metilfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-metilfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-metil-4'-hidroksiazobenzen] (III)

4-Metilanilin (0,77g; $7,2 \cdot 10^{-3}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün (0,63ml; $7,2 \cdot 10^{-3}$ mol) bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen boyarmadde glasiyal asetik asit içinde saflaştırıldı. Verim: %66; EN:152-154 °C.



3.2.4. (E)-(4-Akriloiloksifenil)((4-metilfenil)diazen [4-(4-metilfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akriloiloksi-4'-metilazobenzen] (IV)

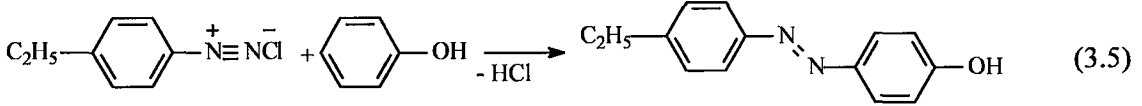
Boyarmadde (0,2g; $9,5 \cdot 10^{-4}$ mol) II numaralı bileşiğin sentezinde anlatıldığı gibi akriloil klorür ile reaksiyona sokuldu. Meydana gelen bileşik etil alkol-su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %40; EN: 82-84°C.



$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 72,17; H: 5,30; N: 10,52 olup, deneysel değerler ise C: 71,97; H: 5,68; N: 9,77 olarak bulundu.

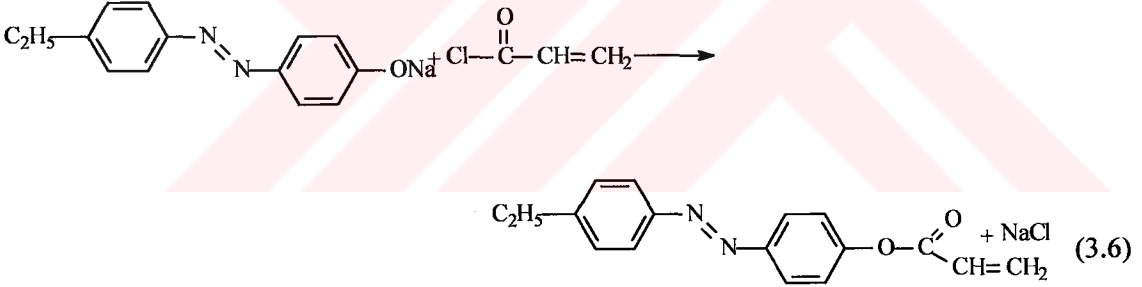
3.2.5. (E)-(4-Etilfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-etilfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-etil-4'-hidroksiazobenzen] (V)

4-Etilanilin (0,87g; $7,2 \cdot 10^{-3}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün (0,63ml; $7,2 \cdot 10^{-3}$ mol) bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik etil alkol içerisinde saflaştırıldı. Verim: %66; EN: 114-116 °C.



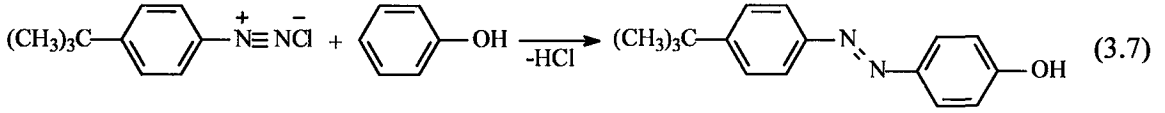
3.2.6. (E)-(4-Akrioloiloksifenil)(4-etilfenil)diazen [4-(4-etilfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioloiloksi-4'-etilazobenzen] (VI)

Boyarmadde (0,2g; $8,8 \cdot 10^{-4}$ mol) II numaralı bileşiğin sentezinde anlatıldığı gibi akrioloil klorür ile reaksiyona sokuldu. Meydana gelen bileşik etil alkol-su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %40; EN: 50-52 °C



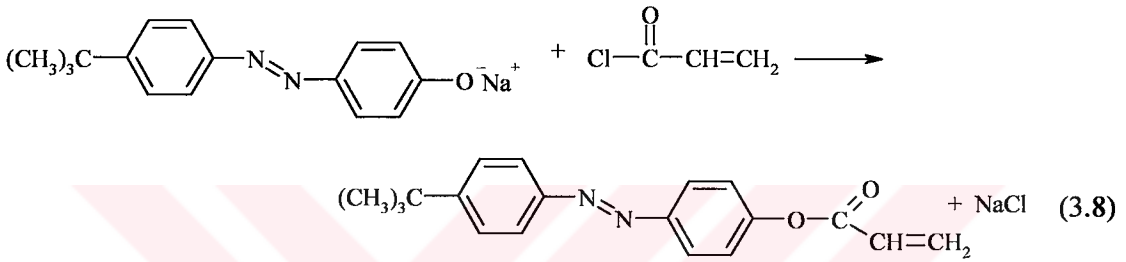
3.2.7. (E)-(4-tert-Bütilfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-tert-bütilfenildiazenil)-fenol $\equiv$ 4-tert-bütil-4'-hidroksiazobenzen] (VII)

4-Bu^t-anilin (1,5 ml; $9,4 \cdot 10^{-3}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik asetik asit/su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %68; EN: 152-154 °C.



3.2.8. (E)-(4-Akrioloiloksifenil)((4-tert-bütilfenil)diazen [4-(4-tert-bütilfenildiazenil)-fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioloiloksi-4'-tert-bütilazobenzen] (VIII)

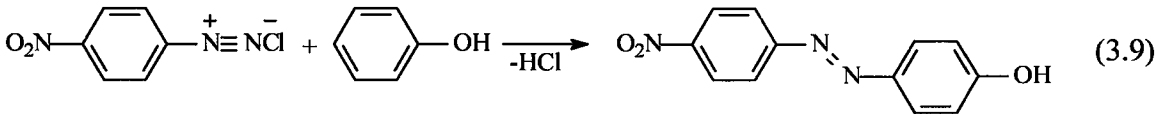
Boyarmadde (0,5g; $2,53 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akriloil klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol içerisinde saflaştırıldı. Verim: %40; EN: 62-64 °C.



$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 74,00; H: 6,54; N: 9,08 olup, deneysel değerler ise C: 73,02; H: 6,31; N: 8,16 olarak bulundu.

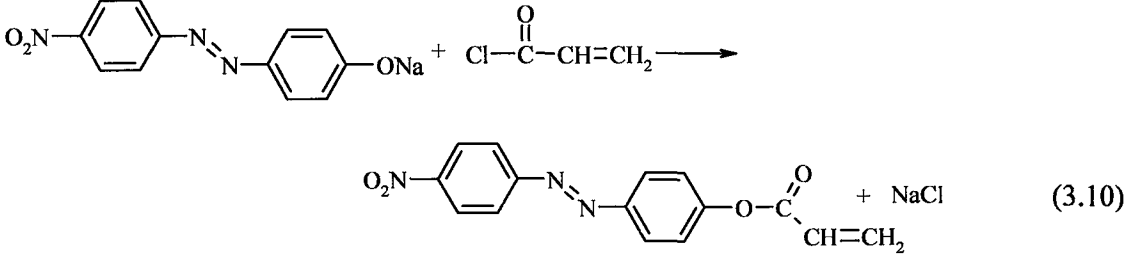
3.2.9. (E)-(4-Nitrofenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-nitrofenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-nitro-4'-hidroksiazobenzen] (IX)

4-Nitroanilin (2,76g; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen boyarmadde kloroform ile saflaştırıldı. Verim: %94 EN: 218-219 °C.



3.2.10. (E)-(4-Akrioloiloksifenil)(4-nitrofenil)diazen [4-(4-nitrofenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioloiloksi-4'-nitroazobenzen] (X)

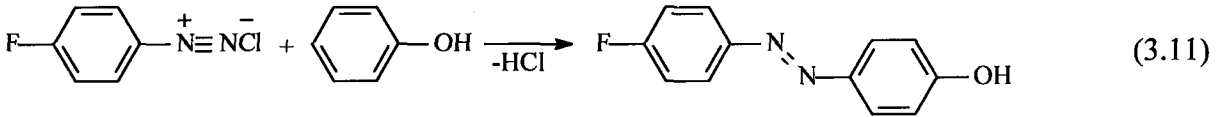
Boyarmadde (0,5g; $2,06 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akrilol klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol ile saflaştırıldı. Verim: %66; EN: 121-124 °C.



$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 60,61; H: 3,73; N: 14,14 olup, deneysel değerler ise C: 61,12; H: 3,73; N: 14,23 olarak bulundu.

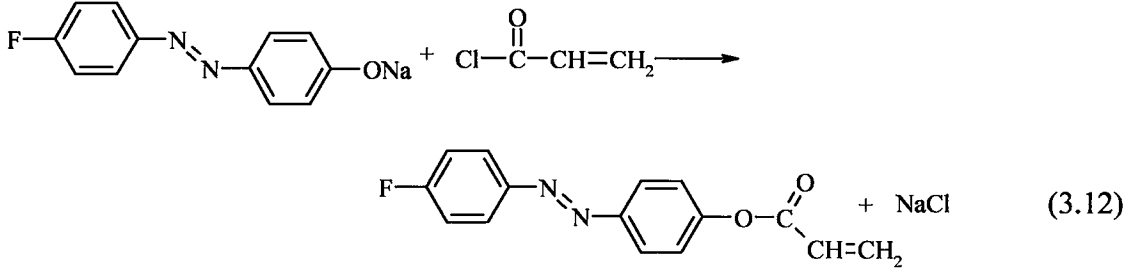
3.2.11. (E)-(4-Florfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-florfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-flor-4'-hidroksiazobenzen] (XI)

4-Floranilin (1,92ml; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik asetik asit/su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %58; EN: 153-156 °C.



3.2.12. (E)-(4-Akrioloiloksifenil)((4-florfenil)diazen [4-(4-florfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioloiloksi-4'-florazobenzen] (XII)

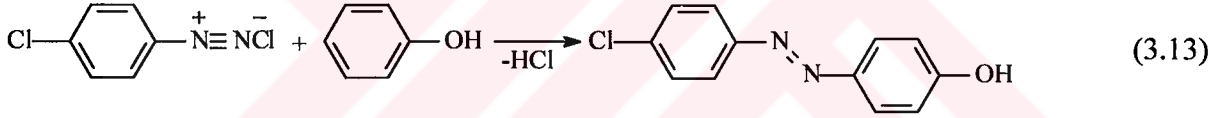
Boyarmadde (0,5g; $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akrilol klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol ile saflaştırıldı. Verim: %58; EN: 95-98 °C.



$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}_2$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 66,66; H: 4,10; N: 10,37 olup, deneysel değerler ise C: 66,30; H: 3,76; N: 9,72 olarak bulundu.

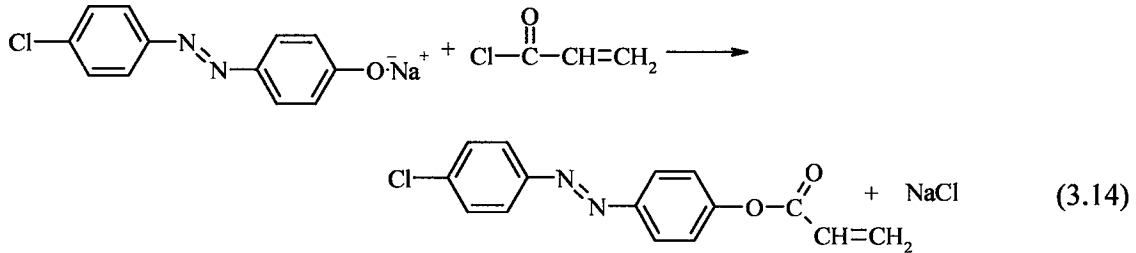
3.2.13. (E)-(4-Klorfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-klorfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-klor-4'-hidroksiazobenzen] (XIII)

4-Kloranilin (1,92ml; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik asetik asit/su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %90; EN: 144-146 °C.



3.2.14. (E)-(4-Akrioloiloksifenil)((4-klorfenil)diazen [4-(4-klorfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akrioloiloksi-4'-klorazobenzen] (XIV)

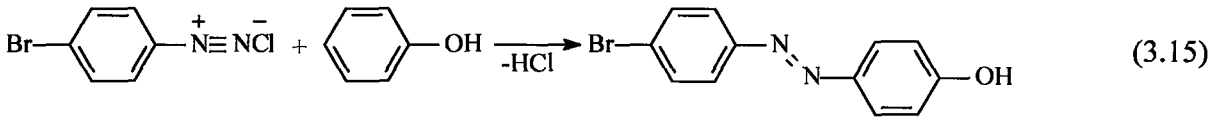
Boyarmadde (0,6g; $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akrilol klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol-su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %58; EN: 95-98 °C.



$C_{15}H_{11}ClN_2O_2$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 62,84; H: 3,87; N: 9,77 olup, deneysel değerler ise C: 62,20; H: 3,73; N: 9,46 olarak bulundu.

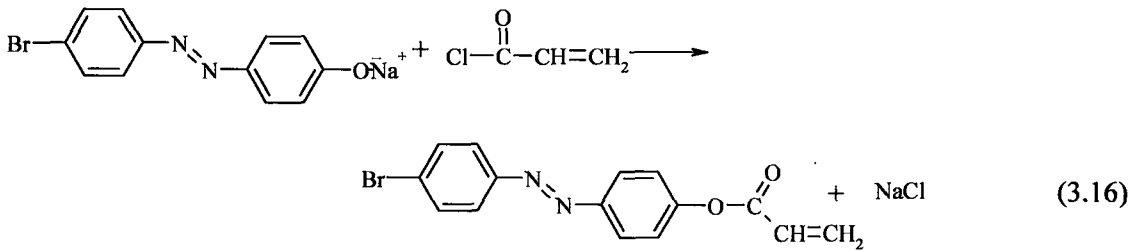
3.2.15. (E)-(4-Bromfenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-bromfenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-brom-4'-hidroksiazobenzen] (XV)

4-Bromanilin (3,44g; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik asetik asit ile saflaştırıldı. Verim: %95; EN: 158-160 °C.



3.2.16. (E)-(4-Akriloiloksifenil)((4-bromfenil)diazen [4-(4-bromfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akriloiloksi-4'-bromazobenzen] (XVI)

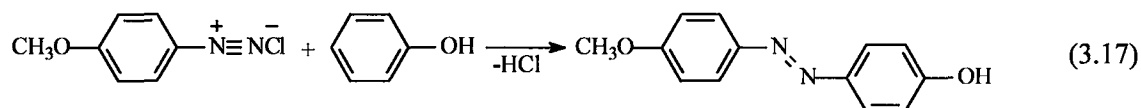
Boyarmadde (0,6g; $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akriloil klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol ile saflaştırıldı. Verim: %58; EN: 95-98 °C.



$C_{15}H_{11}BrN_2O_2$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 54,40; H: 3,35; N: 8,46 olup, deneysel değerler ise C: 53,36; H: 3,10; N: 8,11 olarak bulundu.

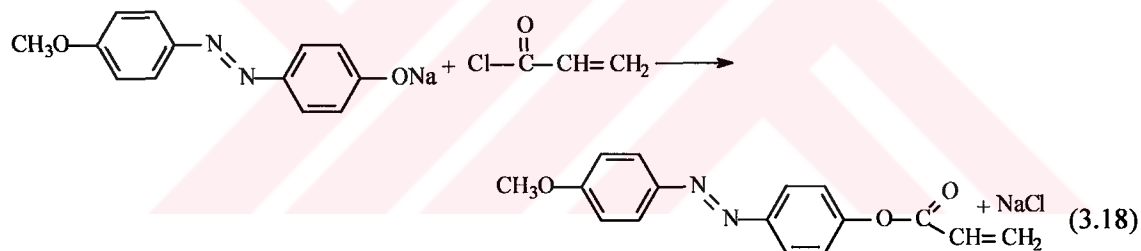
3.2.17. (E)-(4-Metoksifenil)(4-hidroksifenil)diazen [4-(4-metoksifenildiazenil)fenol $\equiv$ 4-metoksi-4'-hidroksiazobenzen] (XVII)

4-Metoksianilin (2,46g; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen boyarmadde asetik asit ile saflaştırıldı. Verim: %79; EN: 105-108 °C.



3.2.18. (E)-(4-Akriloiloksifenil)(4-metoksifenil)diazen [4-(metoksifenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 4-akriloiloksi-4'-metoksiazobenzen] (XVIII)

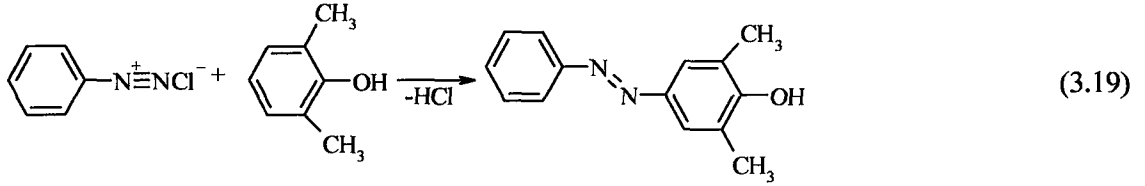
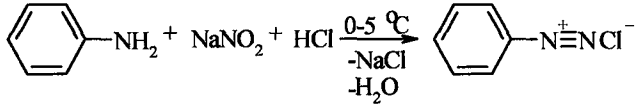
Boyarmadde (0,5g; $2,2 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akriloil klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol ile saflaştırıldı. Verim: %56; EN: 87-90 °C.



$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 68,08; H: 5,00; N: 9,92 olup, deneysel değerler ise C: 67,48; H: 4,71; N: 8,90 olarak bulundu.

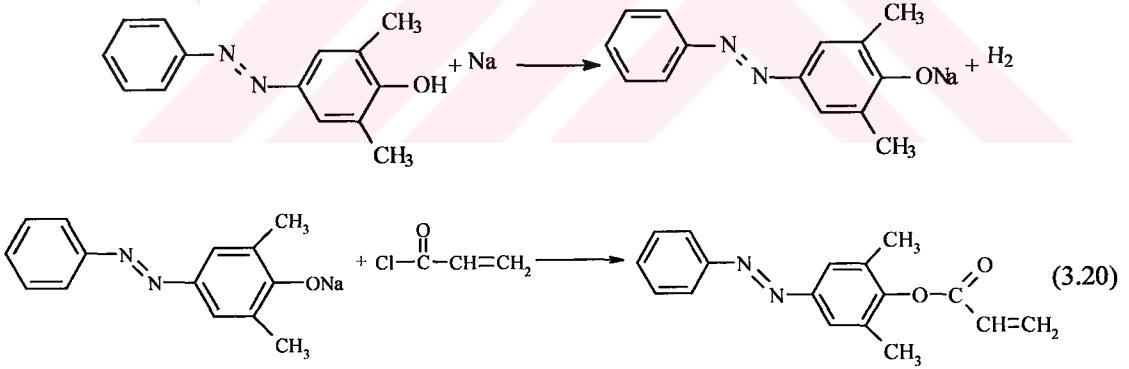
3.2.19. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(fenil)diazen [2,6-dimetil-4-(fenildiazenil)-fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksiazobenzen (XIX)

Anilin (2,46g; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik asetik asit ile saflaştırıldı. Verim: %86; EN: 91-92 °C.



3.2.20. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(fenil)diazen [2,6-dimetil-4-(fenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksiazobenzen (XX)

Boyarmadde (0,5g; $2,2 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akriloil klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol/su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %60,6; EN: 91-92 °C.

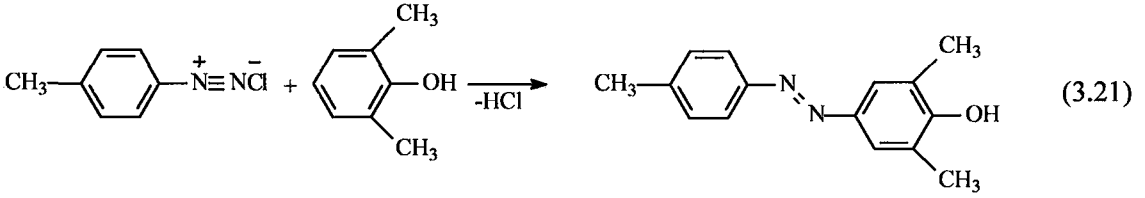


$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 72,84; H: 5,75; N: 9,99 olup, deneysel değerler ise C: 75,05; H: 6,21; N: 10,52 olarak bulundu.

3.2.21. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-metilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-metilfenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen (XXI)

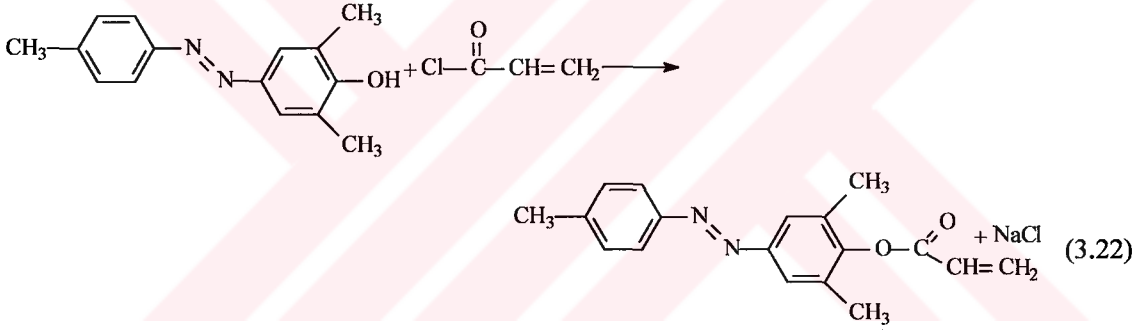
4-Metilanilin (2,14g; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile

kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik asetik asit ile saflaştırıldı. Verim: % 66; EN: 92-93 °C.



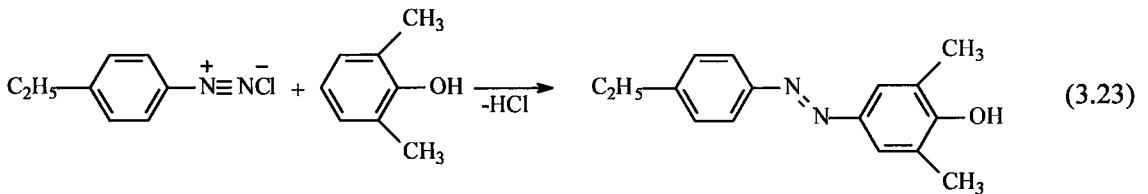
3.2.22. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-metilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-metilfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-metilazobenzen (XXII)

Boyarmadde (0,5g; $2,08 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akrilol klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol/su ile saflaştırıldı. Verim: % 57,3; EN: 76-77 °C.



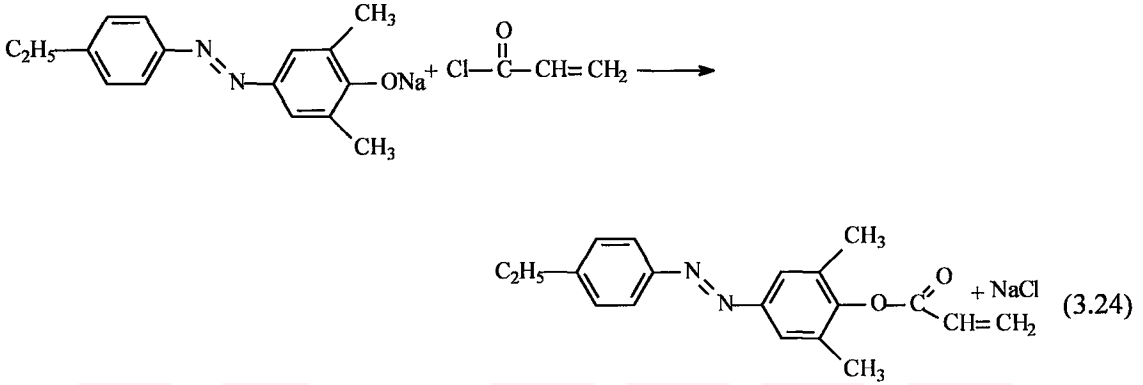
3.2.23. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-etilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-etilfenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-etilazobenzen (XXIII)

4-Etilanilin (2,5ml; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen boyarmadde asetik asit ile saflaştırıldı. Verim: % 65; N: 77 °C.



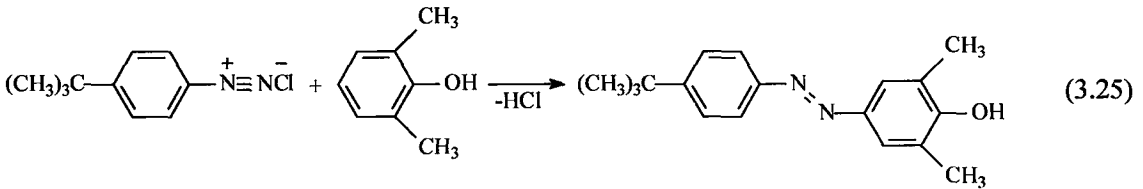
3.2.24. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-etilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-etilfenildiazenil)fenilakrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-etilazobenzen (XXIV)

Boyarmadde (0,5g; $1,97 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akriloil klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol ile saflaştırıldı. Madde sıvı ve yapışkan olması nedeniyle verim belirlenemedi.



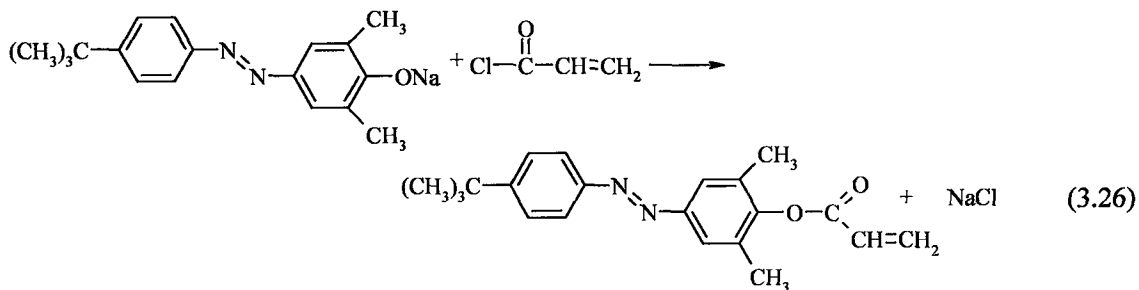
3.2.25. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-tert-bütilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-tert-bütilfenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-tert-bütillazobenzen (XXV)

4-tert-Bütylanilin (1,5ml; $9,4 \cdot 10^{-3}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik etilalkol/su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %94,3; EN: 90-93 °C.



3.2.26. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-tert-bütilfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-tert-bütilfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-tert-bütillazobenzen (XXVI)

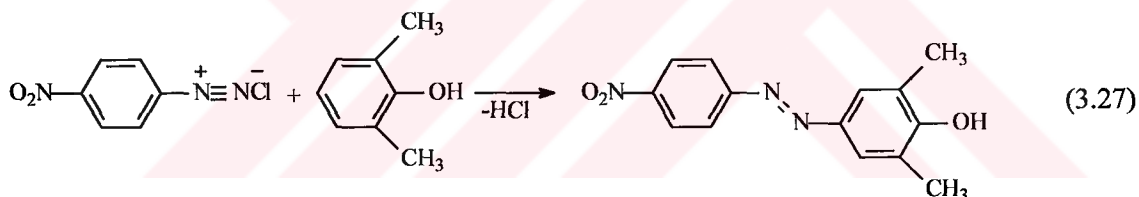
Boyarmadde (0,7g; $2,48 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akriloil klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol/su ile saflaştırıldı. Verim: % 42,2; EN: 124-125 °C.



$C_{21}H_{24}N_2O_2$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 74,97; H: 7,19; N: 8,33 olup, deneysel değerler ise C: 74,93; H: 7,23; N: 7,95 olarak bulundu.

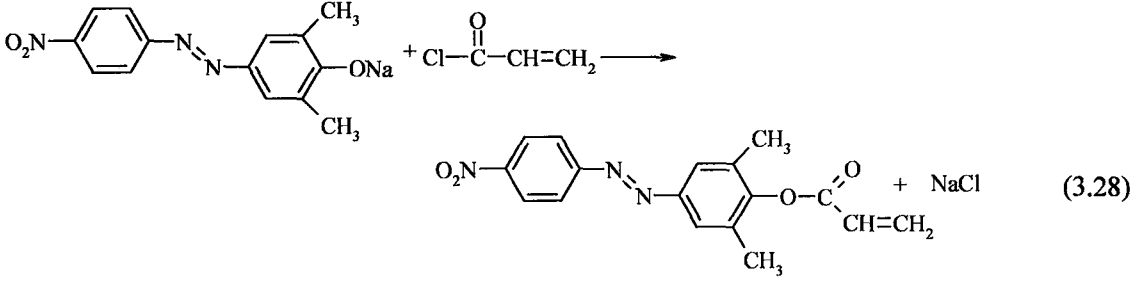
3.2.27. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-nitrofenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-nitroazobenzen (XXVII)

4-Nitroanilin (2,76g; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen boyarmadde benzen ile saflaştırıldı. Verim: %89,5 EN: 180-184 °C.



3.2.28. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-nitrofenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-nitroazobenzen (XXVIII)

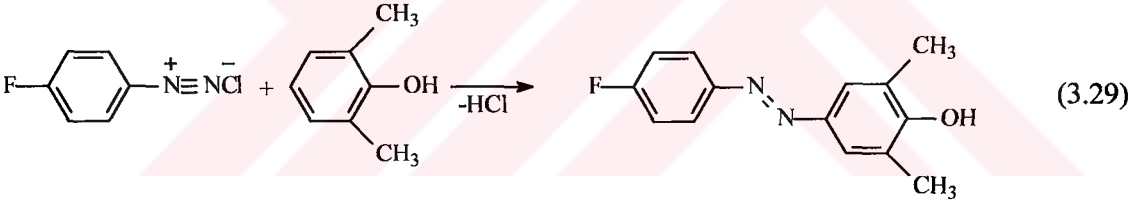
Boyarmadde (0,8g; $2,95 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akrilol klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol ile saflaştırıldı. Verim: %62,5; EN: 156-159 °C.



$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 62,76; H: 4,65; N: 12,92 olup, deneysel değerler ise C: 62,19; H: 4,41; N: 12,22 olarak bulundu.

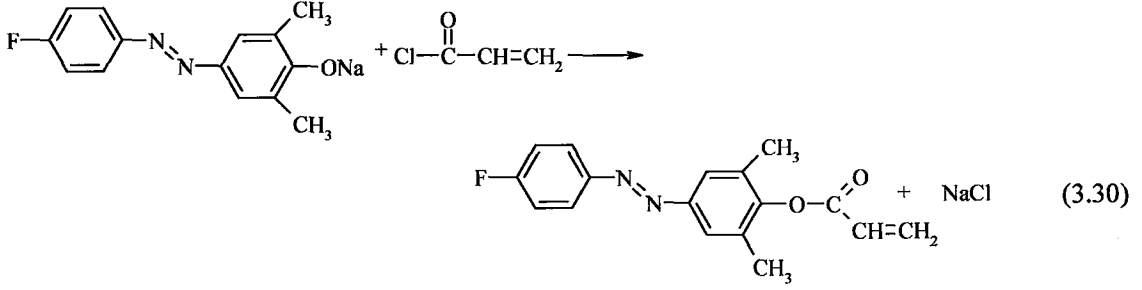
3.2.29. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-florfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-florfenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-florazobenzen (XIX)

4-Floranilin (1,92ml; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik asetik asit ile saflaştırıldı. Verim: %57,3; EN: 143-145 °C.



3.2.30. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-florfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-florfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-florazobenzen (XXX)

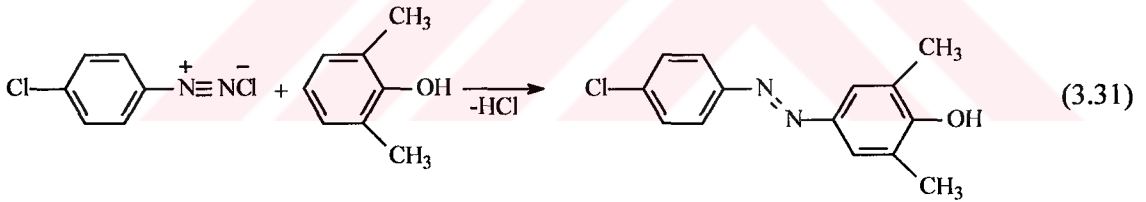
Boyarmadde (0,6g; $2,46 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akriloil klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol/su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %68,4; EN: 102-104 °C.



$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 68,45; H: 5,07; N: 9,39 olup, deneysel değerler ise C: 66,86; H: 4,86; N: 8,22 olarak bulundu.

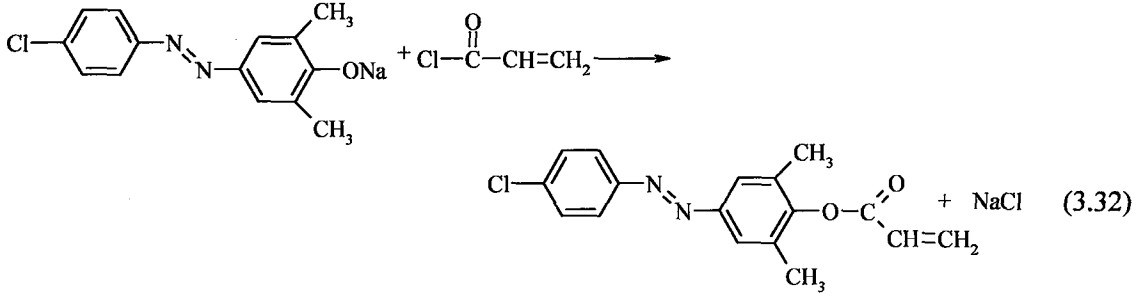
3.2.31. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-klorfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-klorfenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen (XXXI)

4-Kloranilin (2,55g; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntem ile diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen boyarmadde asetik asit ile saflaştırıldı. Verim: %85; EN: 135-138 °C.



3.2.32. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-klorfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-klorfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-klorazobenzen (XXXII)

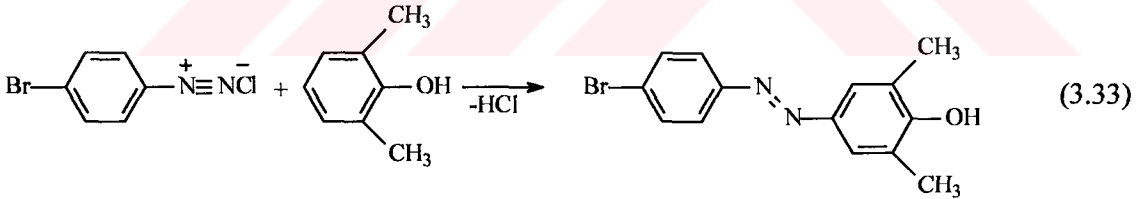
Boyarmadde (0,5g; $1,92 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akrilolil klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol/su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %58,3; EN: 102-104 °C.



$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 64,87; H: 4,80; N: 8,90 olup, deneysel değerler ise C: 63,52; H: 4,56; N: 8,22 olarak bulundu.

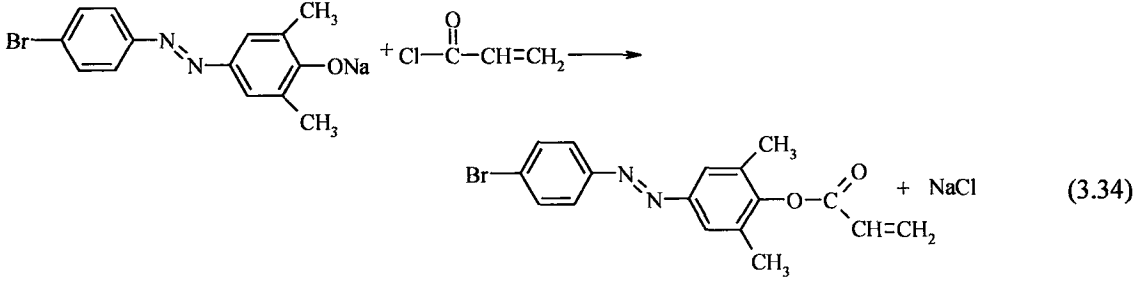
3.2.33. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-bromfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-bromfenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen (XXIII)

4-Bromanilin (3,44g; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik asetik asit ile saflaştırıldı. Verim: %75,4; EN: 131-133 °C.



3.2.34. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-bromfenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-bromfenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-bromazobenzen (XXXIV)

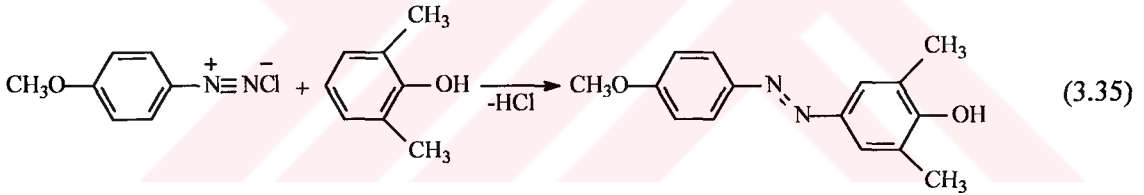
Boyarmadde (0,8g; $2,62 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemle akriloil klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol/su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %75,4; EN: 107-109 °C.



$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ kapalı formülüne sahip olan bileşiğin hesaplanan elementel analizi C: 56,84; H: 4,21; N: 7,79 olup, deneysel değerler ise C: 55,18; H: 3,74; N: 7,70 olarak bulundu.

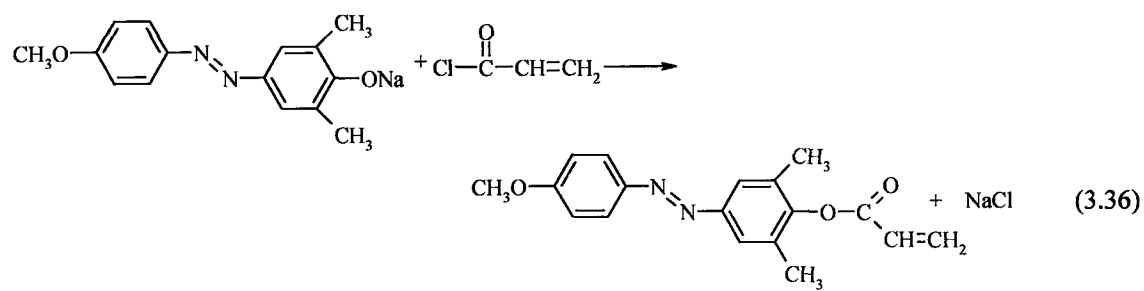
3.2.35. (E)-(3,5-Dimetil-4-hidroksifenil)(4-metoksifenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol $\equiv$ 3,5-dimetil-4-hidroksi-4'-metoksiazobenzen (XXXV)

4-Metoksianilin (2,46g; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), I numaralı bileşiğin diazolanmasında uygulanan yöntemle diazolanıp, aynı ortam içerisinde fenolün bazik çözeltisi ile etkileştirilerek kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşik etil alkol ile saflaştırıldı. Verim: %80; EN: 124-126 °C.



3.2.36. (E)-(3,5-Dimetil-4-akriloiloksifenil)(4-metoksifenil)diazen [2,6-dimetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenil akrilat $\equiv$ 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-metoksiazobenzen (XXXVI)

Boyarmadde (0,6g; $2,34 \cdot 10^{-3}$ mol), II numaralı bileşiğin sentezinde uygulanan yöntem ile akrilol klorür ile etkileştirildi. Meydana gelen bileşik etil alkol-su karışımı ile saflaştırıldı. Verim: %35; EN: 79-81 °C.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Infrared (IR) Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr ile disk haline getirilip çekildi. Sentezlenen tüm hidroksilli boyarmaddelerde 3700 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} aralığında hidroksil piki, akriloil grubu bağlı 4-hidroksiazobenzen ve 3,5-dimetil-4-hidroksiazobenzen bileşiklerinde 1747 cm^{-1} - 1730 cm^{-1} aralığında karbonil grubuna ait keskin pikler gözlemlendi. Ester grubuna ait C-O titreşimleri fenol türevi akriloil bileşiklerinde 1204 cm^{-1} - 1148 cm^{-1} arasında ikili pik olarak, 2,6-dimetil fenol türevi akriloil bileşiklerinde ise 1175 cm^{-1} - 1151 cm^{-1} arasında tek pik olarak belirlendi.

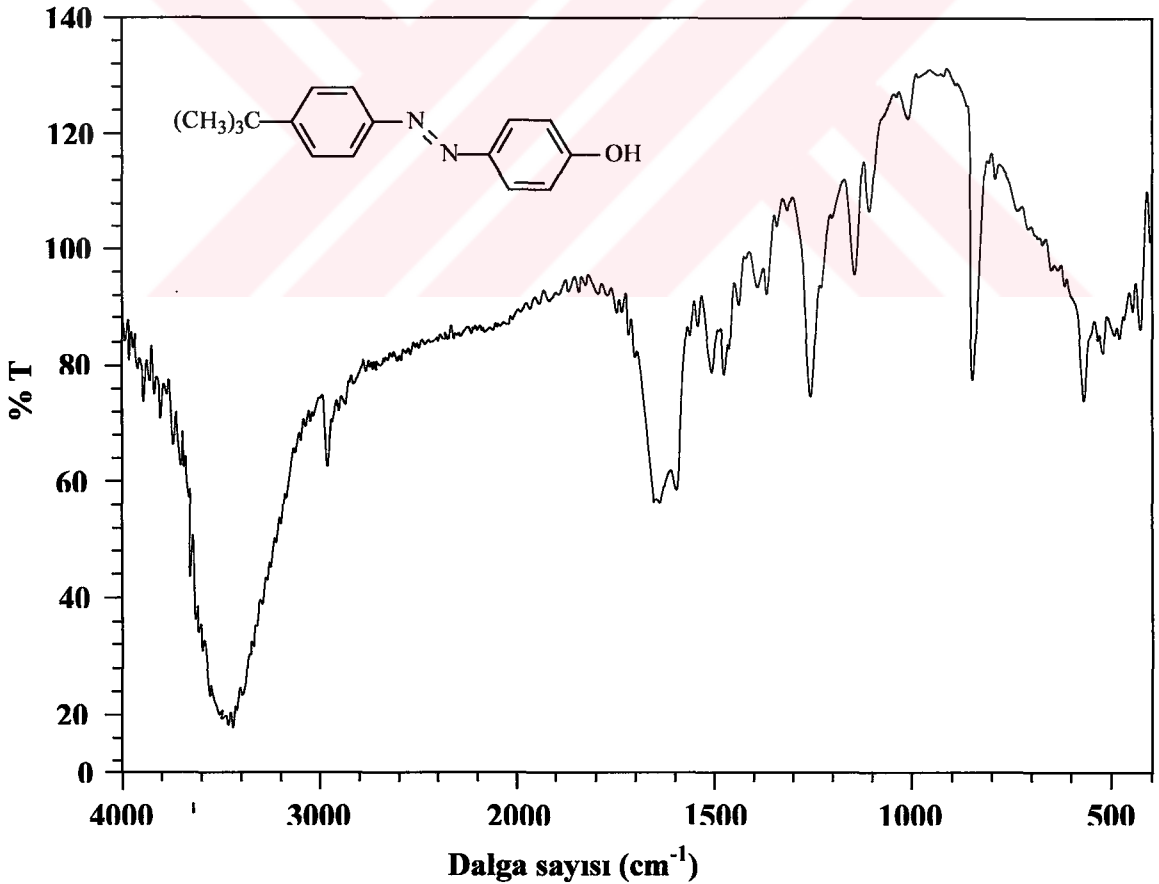
Sentezlenen fenol türevi azo bileşiklerinde, O-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3700 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} aralığında geniş bir pik olarak gözlenirken, 2,6-dimetilfenol türevi bileşiklerde ise 3661 cm^{-1} - 3026 cm^{-1} aralığında genelde yayvan ve daha az şiddetli olarak gözlemlendi. Akriloil türevi olan azo bileşiklerinde, O-H gerilme titreşimine ait piklerin tamamen ortadan kalktığı, akriloil karbonil, $>\text{C}=\text{O}$, grubuna ait gerilme titreşimlerinin 1747 cm^{-1} - 1730 cm^{-1} bölgesinde çıkmış olması akriloil grubunun bağlanmış olduğunu, dolayısıyla istenen bileşiklerin sentezlendiğini göstermektedir. Akriloil türevlerine ait bazı spektrumlarda gözlenen O-H bölgesindeki pikler, KBr bileşiğinde bulunan sudan kaynaklanan pikler olup, bu durum bazı akriloilli bileşiklerin nujol içerisinde çekilen spektrumlarından da belirlendi. Ayrıca karbonil grubu ile konjuge durumda olan etenil, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, grubuna ait gerilme titreşimleri literatüre uygun olarak (9, 17) 1646 cm^{-1} - 1635 cm^{-1} bölgesinde belirlendi.

Azo, $-\text{N}=\text{N}-$ ve aromatik $=\text{C}=\text{N}=$ gruplarının titreşimlerine ait pikler sırasıyla 1440 cm^{-1} - 1405 cm^{-1} ve 1148 cm^{-1} - 1120 cm^{-1} değerleri arasında bulunmakla birlikte, piklerin değişken olması ve yoğun pik bölgesinde olması sebebiyle belirlenebilmesi güçtür (4). Bu sebeple ilgili pik değerleri verilemedi. NO_2 grubunun titreşimlerine ait pikler literatüre uygun olarak 1506 cm^{-1} ve 1346 cm^{-1} bölgesinde iki adet keskin ve kuvvetli iki pik olarak (10); alifatik C-H titreşimleri, 3000 cm^{-1} - 2823 cm^{-1} bölgesinde; aromatik C-H titreşimleri yayvan O-H pikleri ile çakışmış olarak yada 3100 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} bölgelerinde gözlemlendi.

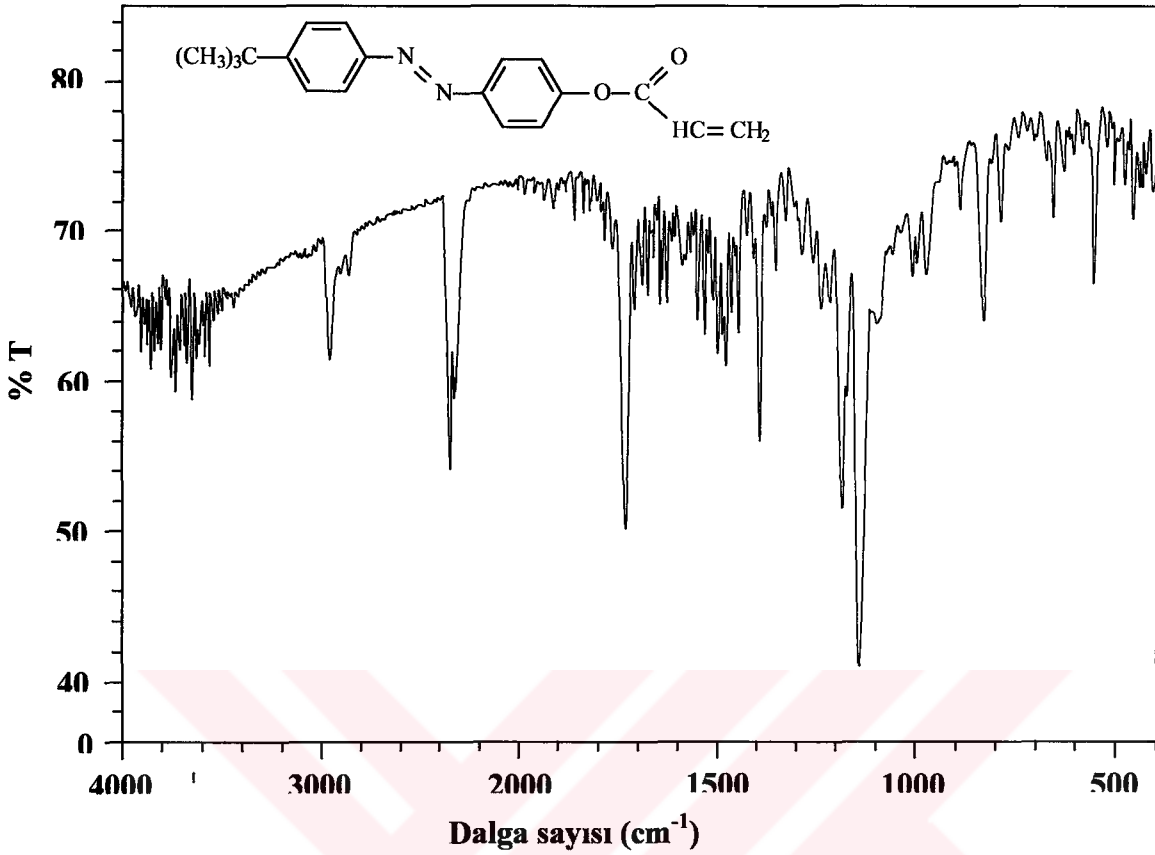
Tüm bileşiklere ait IR titreşim değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1.'de görülen 4-tert-bütil-4'-hidroksiazobenzen (VII) bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.1), 3750 - 3100 cm^{-1} arasındaki geniş pik -OH titreşimi olarak belirlendi. Tert-bütil grubuna ait C-H gerilme titreşimleri 2954-2867 cm^{-1} arasında, Ar-O titreşimi 1254 cm^{-1} 'de, gözlenmektedir.

4-tert-Bütil-4'-hidroksiazobenzen (VII) bileşiğinin akriloil türevi olan 4-akriloiloksi-4'-tert-bütillazobenzen (VIII) bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.2), 1740 cm^{-1} 'de gözlenen keskin $>\text{C}=\text{O}$ piki ve yaklaşık 3600-3200 cm^{-1} arasında O-H gerilme titreşimlerinin bulunmaması, akriloil grubunun hidroksil protonu yerine bağlandığını göstermektedir. Ester grubuna ait C-O titreşim değerleri 1196 ve 1155 cm^{-1} 'de keskin ikili pik olarak gözlemlendi. Bu ester grubuna ait pikler doğal olarak çıkış maddesi olan VII numaralı bileşikte gözlenmemektedir. 2962-2861 cm^{-1} 'de tert-bütil grubuna ait C-H gerilme titreşimleri, 1646 cm^{-1} 'de etenil grubuna ait zayıf pik belirlendi.



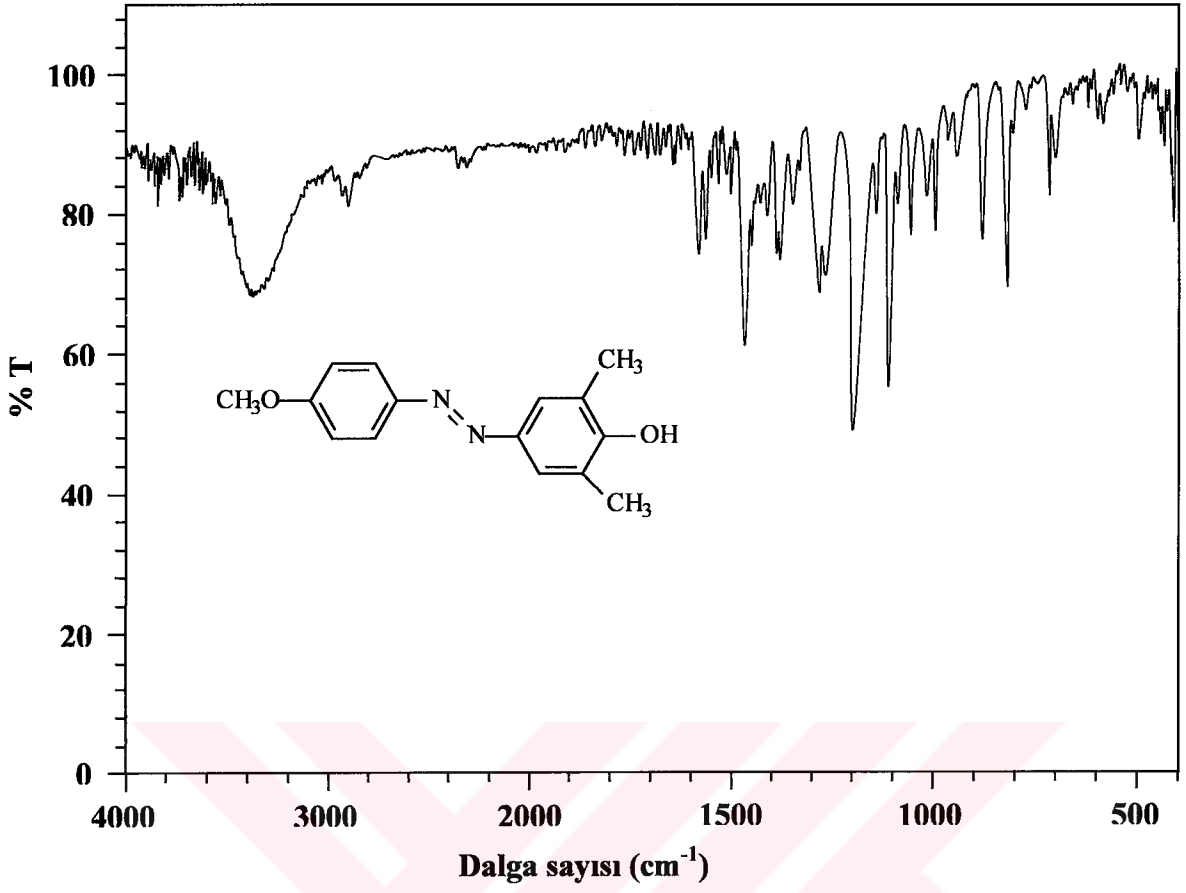
Şekil 4.1. VII numaralı bileşiğin IR spektrumu



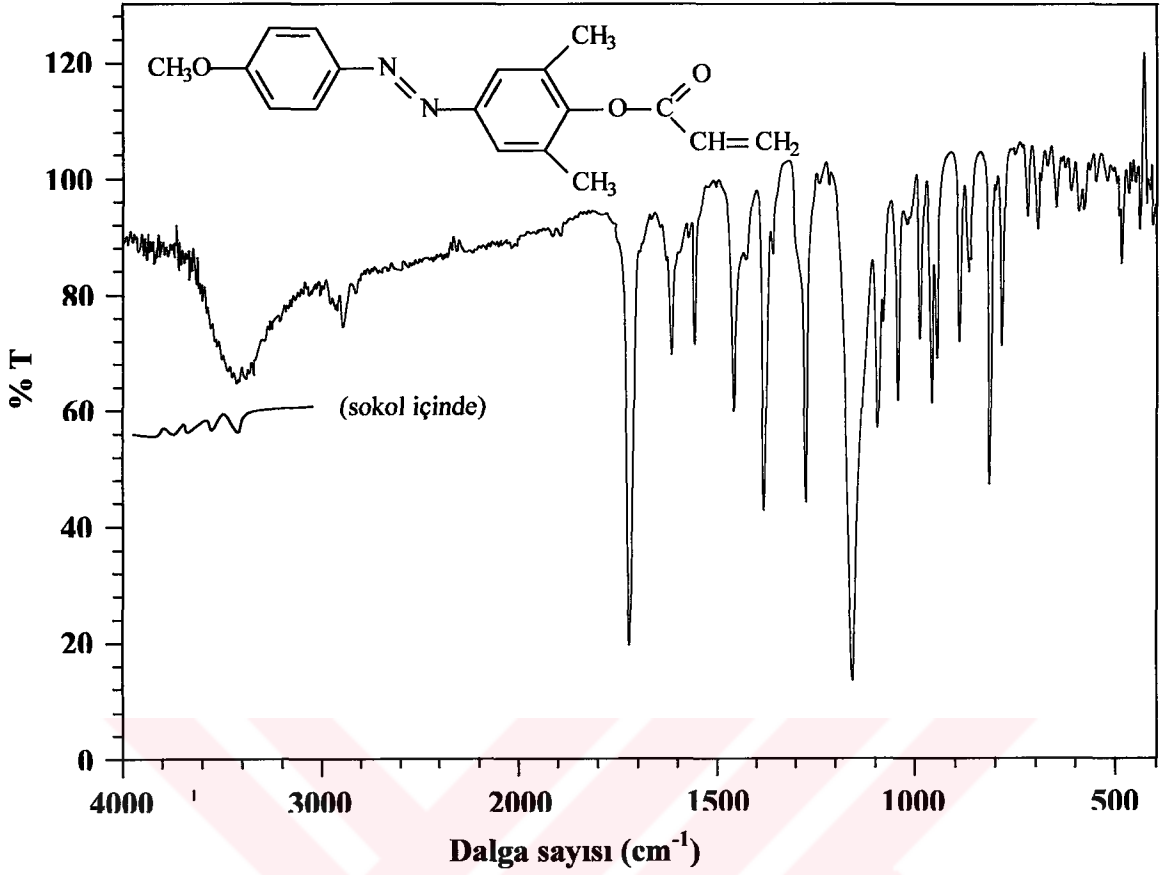
Şekil 4.2. VIII numaralı bileşiğin IR spektrumu

3,5-Dimetil-4-hidroksi-4'-metoksiazobenzen (XXXV) bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.3), 3600-3123 cm^{-1} aralığında O-H gerilme titreşimi, 2961-2838 cm^{-1} bölgesinde alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1250 cm^{-1} 'de ise orta şiddette Ar-O titreşimine ait pikler belirlendi.

3,5-Dimetil-4-akriloiloksi-4'-metoksiazobenzen (XXXV) bileşiğinin akriloil türevi olan 3,5-dimetil-4-akriloiloksi-4'-metoksiazobenzen (XXXVI) bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.4), 1735,8 cm^{-1} 'de gözlenen keskin $>\text{C}=\text{O}$ piki ve yaklaşık 3600-3200 cm^{-1} arasında O-H gerilme titreşimlerinin bulunmaması, akriloil grubunun hidroksil protonu yerine bağlandığını göstermektedir. Ester grubuna ait C-O titreşim değerleri 1161 cm^{-1} 'de keskin tek pik olarak gözlemlendi. Bu ester grubuna ait pikler doğal olarak çıkış maddesi olan VII numaralı bileşikte gözlenmemektedir. Etenil grubuna ait zayıf pik 1633 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



Şekil 4.3. XXXV numaralı bileşiğin IR spektrumu



Şekil 4.4. XXXVI numaralı bileşiğin IR spektrumu

Diğer azo bileşiklerinin IR spektrumları da benzer şekilde değerlendirilerek Tablo 4.1’de verilmiştir

Tablo 4.1. I-XXXXVI Bileşiklerinin karakteristik IR titreşim değerleri

Bileşik	-OH	C-H (Bu ^t ve CH ₃ gerilme)	>C=O	H ₂ C=CH-	-NO ₂	C(O)-O-
I	3500	-	-	-	-	-
II	-	-	1737,7	1635,5	-	1155, 1200
III	3450	2950-2800(b)	-	-	-	-
IV	-	2918-2852	1735,8	1631	-	1151, 1200
V	3450	2960-2871	-	-	-	-
VI	-	Gözlenmedi	1735,8	1640,5	-	1155, 1202
VII	3450	2954-2867	-	-	-	-
VIII	-	2962-2861	1739,7	1646	-	1155, 1196
IX	3450	-	-	-	1506,3, 1338,5	-
X	-	-	1743,5	1646,2	1525, 1346	1151, 1203

Tablo 4.1.’in devamı, I-XXXVI Bileşiklerinin karakteristik IR titreşim değerleri

Bileşik	-OH	C-H (Bu ^t ve CH ₃ gerilme)	>C=O	H ₂ C=CH-	-NO ₂	C(O)-O-
XI	3450	-	-	-	-	-
XII	-	-	1743,5	1635,5	-	1161, 1200
XIII	3450	-	-	-	-	-
XIV	-	-	1747,4	1635,5	-	1161, 1204
XV	3450	-	-	-	-	-
XVI	-	-	1745,5	Gözlenemedi.	-	1161, 1202
XVII	3400	2950-2800(b)	-	-	-	-
XVIII	-	2950-2800(b)	1733,9	Gözlenemedi	-	1148, 1199
XIX	3350	2953-2920	-	-	-	-

Tablo 4.1.'in devamı, I-XXXVI Bileşiklerinin karakteristik IR titreşim değerleri

Bileşik	-OH	C-H (Bu' ve CH ₃ gerilme)	>C=O	H ₂ C=CH-	-NO ₂	C(O)-O-
XX		2953-2920	1735,8	1646	-	1163
XXI	3492(a), 3184	2981-2843	-	-	-	-
XXII		Gözlenmedi	1735,8	1630	-	1151
XXIII	3450, 3250	2968-2868	-	-	-	
XXIV	-	2960-2870	1743,5	1635,5	-	1151
XXV	3502(a), 3200	2956-2869	-	-	-	-
XXVI		2949-2868	1741,6	1633,6	-	1155
XXVII	3510(a)	2950-2800(b)	-	-	1519, 1340	-
XXVIII	-	2950-2800(b)	1733,6	1630	1515, 1344	1169

Tablo 4.1.'in devamı, I-XXXVI Bileşiklerinin karakteristik IR titreşim değerleri

Bileşik	-OH	C-H (Bu ^t ve CH ₃ gerilme)	>C=O	H ₂ C=CH-	-NO ₂	C(O)-O-
XXIX	3350	2990-2823	-	-	-	-
XXX	-	2950-2800(b)	1735,8	1646	-	1175
XXI	3417	2950-2800(b)	-	-	-	-
XXXII	-	2923(b)	1737,7	1638	-	1175
XXXIII	3350	2953-2862	-	-	-	-
XXXIV	-	2953-2916	1735,8	1646	-	1175
XXXV	3350	2961-2838	-	-	-	-
XXXVI	-	2961-2838	1735,8	1633	-	1161

a: keskin; b: çok zayıf

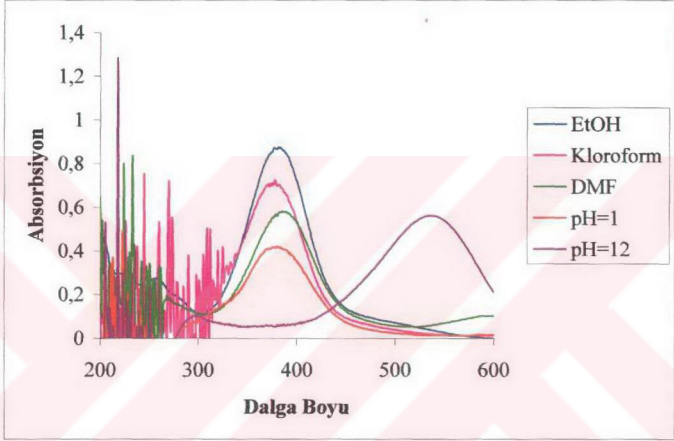
4.2. Ultraviole-Visible (UV-VIS) Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen 4-hidroksiazobenzen bileşikleri ve akriloil türevlerinin UV-VIS spektrumları yaklaşık 2.10^{-5} M derişiminde; DMF, kloroform, etil alkol içerisinde ve aynı derişimde yaklaşık pH 2 ve 12’de DMF içerisinde çekilerek molar absorbsiyon katsayıları belirlendi (31). UV-VIS bölgedeki geçişlerin yeri ve şiddeti; ortamın polaritesi ve sübstitüentlerin yapısına bağılı olarak, bato-, hiper- veya hipokromik etkiler gözlenmektedir. Azobenzen türevlerine bağılı sübstitüentin halkaya elektron verme ve çekme kuvvetinin artması durumunda absorbsiyon dalga boyunun batokromik kayma ile arttığını belirten literatüre uygun olarak (1), 4-hidroksiazobenzen türevi bileşiklerde azo grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişı daha uzun dalga boyunda belirlendi.

Bileşiklerin absorbsiyon dalga boyları DMF içerisinde çözücünün polaritesine bağılı olarak genelde kloroform ve etil alkole göre daha yüksek olarak gözlendi. 4-hidroksiazobenzen türevlerinde sübstitüe gruplara göre absorbsiyon dalga boyu pek değışmezken, $-\text{NO}_2$ grubunun bulunması durumunda oldukça yüksek dalga boyuna kaymaktadır. Bu durum, $-\text{NO}_2$ grubu bulunduran halkada rezonansın daha etkili olmasından kaynaklanır. Diğertaraftan akriloil türevi boyarmaddelerde $-\text{NO}_2$ gruplu bileşiklerin absorbsiyon değıerleri 27-53 nm arası azalmaktadır. Akriloil türevli boyarmaddelerde $-\text{OCH}_3$ grubu bulunduran bileşiklerin absorbsiyon değıeri artmakta ve nitro türevli bileşiklerle aynı seviyelere ulaşmaktadır.

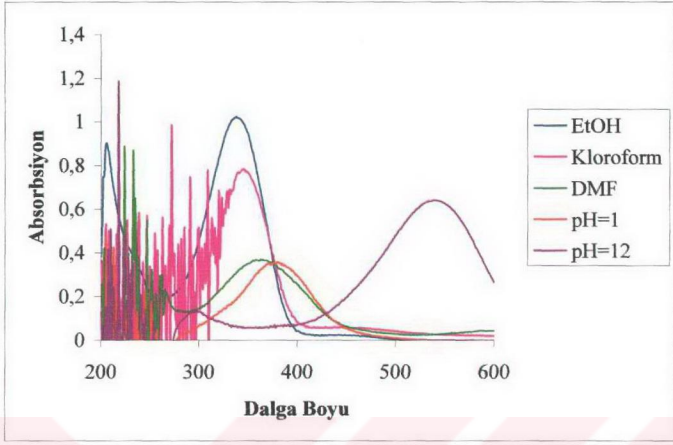
4-hidroksiazobenzen bileşikleri ve akriloil türevlerinin azo gruplarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri incelendiğinde, akriloil türevi bileşiklerin absorbsiyon dalga boylarının, sübstitüe gruplara bağılı olarak, 32 nm kadar azaldığı belirlendi. Fakat nitro grubu bulunduran türevlerde ise bu azalma 53 nm’ye kadar çıkmaktadır. Sentezlenen tüm bileşiklerin DMF içinde pH 2’de çekilen UV spektrumlarında absorbsiyon dalga boyları, Tablo 4.2.’den görülebileceğı gibi pek değışmezken, pH 12’de tüm bileşiklerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 98-244 nm arasında uzun dalga boyuna kaydığı belirlendi. 4-hidroksiazobenzen bileşikleri ve akriloil türevlerinin absorbsiyon değıerlerinin pH 12’de yaklaşık aynı olduğı görülmektedir. Bu durum pH 12’de akriloil türevi bileşiklerin hidroliz olduğunu ve 4-hidroksiazobenzen türevi bileşiklerde olduğı gibi (19), fenilazo fenolat türevlerine dönüştüğünü göstermektedir.

4-Nitro-4'-hidroksiazobenzen (IX) bileşiğinin DMF, etil alkol ve kloroform içerisinde çekilen UV-VIS spektrumları incelendiğinde, sırasıyla 390, 385 ve 378 nm'de azo grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yaptıkları belirlendi. Bu değerler, nitro grubunun kuvvetli elektron çekici olması sebebiyle, diğer süstitüe grupların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine göre oldukça yüksektir. Bu bileşiğin DMF içerisinde pH 2'de çekilen UV spektrumunda 383 nm'de, pH 12'de ise oluşan fenolat türevi anyonunun halka ile rezonansa girmesi sebebiyle 539 nm'de absorpsiyon yaptığı literatüre uygun olarak belirlendi (19).



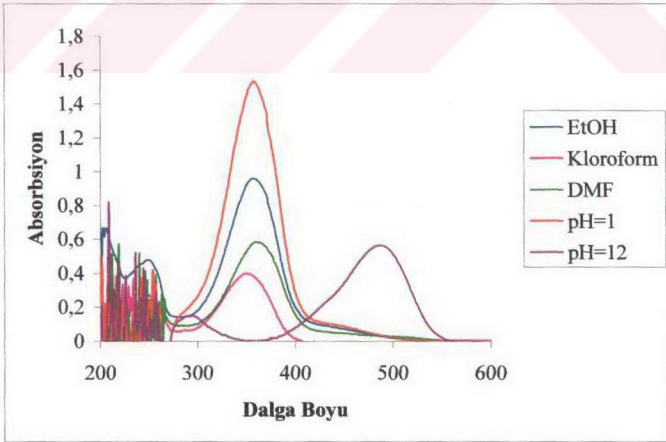
Şekil 4.5. IX numaralı bileşiğin UV spektrumu

4-Nitro-4'-hidroksiazobenzen (IX) bileşiğinin akriloil türevinin 4-akriloiloksi-4'-nitroazobenzen (X) bileşiğinin, DMF, etil alkol ve kloroform içerisinde çekilen UV-VIS spektrumları (Şekil 4.6) incelendiğinde, sırasıyla 363, 342 ve 349 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir. IX numaralı bileşiğe göre absorpsiyon dalga boyundaki bu azalmanın nedeni, hidroksil hidrojeni yerine elektron çekici akriloil grubunun girmesi sonucu halkanın elektron yoğunluğunun azalmasıdır. Bileşiğin pH 2'de absorpsiyon değeri 383 nm olurken, pH 12'de 542 nm olarak oldukça uzun dalga boyunda belirlendi. Alkali çözeltideki absorpsiyon dalga boyu, hidroksi türevi bileşikle (IX) yaklaşık aynı absorpsiyon değerini göstermesi, bileşiğin bazik ortamda hidroliz olduğunu ve IX numaralı bileşikle aynı davranışı sergilediğini göstermektedir.



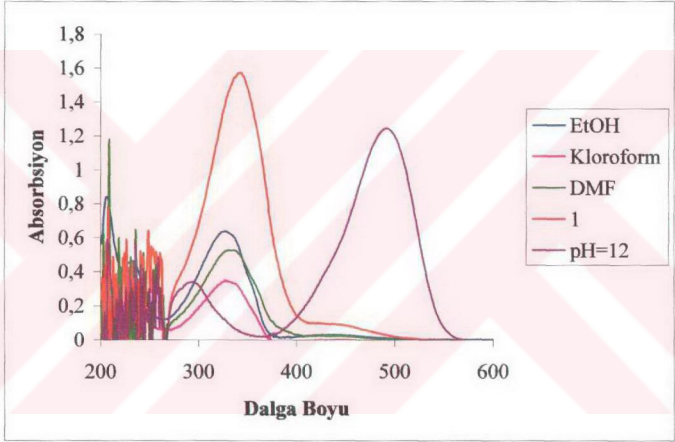
Şekil 4.6 X numaralı bileşiğin UV spektrumu

3,5-Dimetil-4-hidroksi-4'-florazobenzen (XXIX) bileşiğinin DMF, etil alkol ve kloroform içerisinde UV-VIS spektrumları (Şekil 4.7) incelendiğinde, sırasıyla 364, 360 ve 353 nm'de azo grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yaptıkları belirlendi. Bu bileşiğin DMF içerisinde pH 2'de çekilen UV-VIS spektrumunda 367 nm'de, pH 12'de ise oluşan fenolat türevi anyonunun halka ile rezonansa girmesi sebebiyle 484 nm'de absorpsiyon yaptığı belirlendi.



Şekil 4.7. XXIX numaralı bileşiğe ait UV spektrumu

3,5-Dimetil-4-hidroksi-4'-florazobenzen (XXIX) bileşiğinin akrilolil türevi olan 3,5-dimetil-4-akriloliloksi-4'-florazobenzen (XXX) bileşiğinin DMF, etil alkol ve kloroform içerisinde UV-VIS spektrumları (Şekil 4.8) incelendiğinde, sırasıyla 340, 330 ve 333 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlemlendi. XXIX numaralı bileşiğe göre absorpsiyon dalga boyundaki bu azalmanın nedeni, hidroksil hidrojeni yerine akrilolil grubunun girmesi sonucu halkanın elektron yoğunluğunun azalmasıdır. Bileşiğin pH 2'de absorpsiyon değeri 345 nm olurken, pH 12'de 496 nm olarak oldukça uzun dalga boyunda belirlendi. Alkali çözeltideki absorpsiyon dalga boyu, hidroksi türevi bileşik (XXIX) yaklaşık aynı absorpsiyon değerini göstermesi, bileşiğin bazik ortamda hidroliz olduğunu ve XXIX numaralı bileşikle aynı davranışı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.8. XXX numaralı bileşiğe ait UV spektrumu

Diğer azo bileşiklerinin UV-VIS spektrumları da benzer şekilde değerlendirilerek Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS absorpsiyon değerleri ve molar absorpsiyon katsayıları

Bileşik	Dalga Boyu (DMF)	LogE (l/molecm)	Dalga Boyu (Kloroform)	LogE (l/molecm)	Dalga Boyu (EtOH)	LogE (l/molecm)	Dalga Boyu (pH=1-2)	LogE (l/molecm)	Dalga Boyu (pH=12)	LogE (l/molecm)
I	357	4,563	350	4,330	353	4,556	357	4,345	455	4,225
II	331	4,547	324	4,164	327	4,409	338 444	4,341 2,740	292 457	3,465 4,253
III	358	4,749	354	4,280	348	4,600	361	4,647	282 463	4,336 4,804
IV	343	4,452	335 444	4,136 2,884	333 448	4,536 3,272	345 449	4,545 3,275	284 462	4,060 4,615
V	358	4,600	351 449	4,579 3,083	354 453	4,604 3,337	291 337	4,400 4,675	238 469	4,272 4,697
VI	343	4,598	338 443	4,549 3,116	335	4,583	298 335	4,387 4,487	282 469	4,284 4,820
VII	357	4,416	349	3,996	239 356	4,339 4,613	361	4,423	287 463	3,928 4,485
VIII	342	4,367	336	4,593	234 336	4,292 4,525	339	4,436	284 463	3,928 4,561
IX	390 596	4,461 3,713	378	4,560	385	4,637	383	4,322	298 539	3,709 4,448

Tablo 4.2.'nin Devamı, Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS absorpsiyon değerleri ve molar absorpsiyon katsayıları

Bileşik	Dalga Boyu (DMF)	LogE (l/molcm)	Dalga Boyu (Kloroform)	LogE (l/molcm)	Dalga Boyu (EtOH)	LogE (l/molcm)	Dalga Boyu (pH=1-2)	LogE (l/molcm)	Dalga Boyu (pH=12)	LogE (l/molcm)
X	363	4,268	349	4,585	342	4,705	383	4,247	299	3,813
	554	3,198				542		4,505		
XI	359	4,729	352	4,173	240	4,593	355	4,963	286	4,285
					353	4,845		470	3,530	
XII	343	4,458	328	4,203	232	4,592	339	4,656	283	4,167
			431	3,382	330	4,716		468	4,735	
XIII	364	4,323	353	4,607	242	4,386	282	3,915	282	4,005
					359	4,717		483	4,637	4,491
XIV	346	4,412	333	4,230	234	4,365	345	4,891	295	4,231
					330	4,499		426	3,684	496
XV	366	4,757	359	4,328	362	4,623	286	3,880	287	4,192
								367	4,7935	485
XVI	343	4,675	343	4,208	334	4,486	349	4,604	285	4,213
									484	4,767
XVII	366	4,474	356	4,445	360	4,771	367	4,638	281	4,089
									472	4,559
XVIII	359	4,391	353	4,258	351	4,380	295	4,384	285	4,114
			436	1,853	441	3,289		470	4,608	4,625

Tablo 4.2.'nin Devamı, Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS absorbsiyon değerleri ve molar absorbsiyon katsayıları

Bileşik	Dalga Boyu (DMF)	LogE (l/molcm)	Dalga Boyu (Kloroform)	LogE (l/molcm)	Dalga Boyu (EtOH)	LogE (l/molcm)	Dalga Boyu (pH=1-2)	LogE (l/molcm)	Dalga Boyu (pH=12)	LogE (l/molcm)
XXVIII	352	4,403	352 461	4,641 3,466	347	4,569	365	4,273	302 596	3,921 4,733
XXIX	364	4,463	353	4,298	252 360	4,372 4,680	360	4,881	295 487	3,874 4,450
XXX	340	4,412	333	4,230	234 330	4,365 4,499	345 426	4,891 3,684	295 496	4,231 4,790
XXXI	371	2,943	362	4,195	254 367	4,443 4,778	372	4,510	302 512	4,257 4,849
XXXII	342 423	4,528 3,200	338	3,863	335	4,538	340	4,692	302 513	3,280 3,919
XXXIII	372 522	4,582 3,585	363	4,495	368	4,523	371	4,577	300 513	4,260 4,851
XXXIV	545 340	2,751 4,546	342	4,321	336	4,529	343	4,355	302 513	4,302 4,920
XXXV	368	4,441	360	4,527	253 364	3,929 4,591	370	4,780	299 486	4,024 4,594
XXXVI	358	4,385	349	4,424	241 344 424	4,297 4,469 3,393	355	4,509	298 489	3,732 4,283

4.3. NMR Spektrumlarının Değerlendirmesi

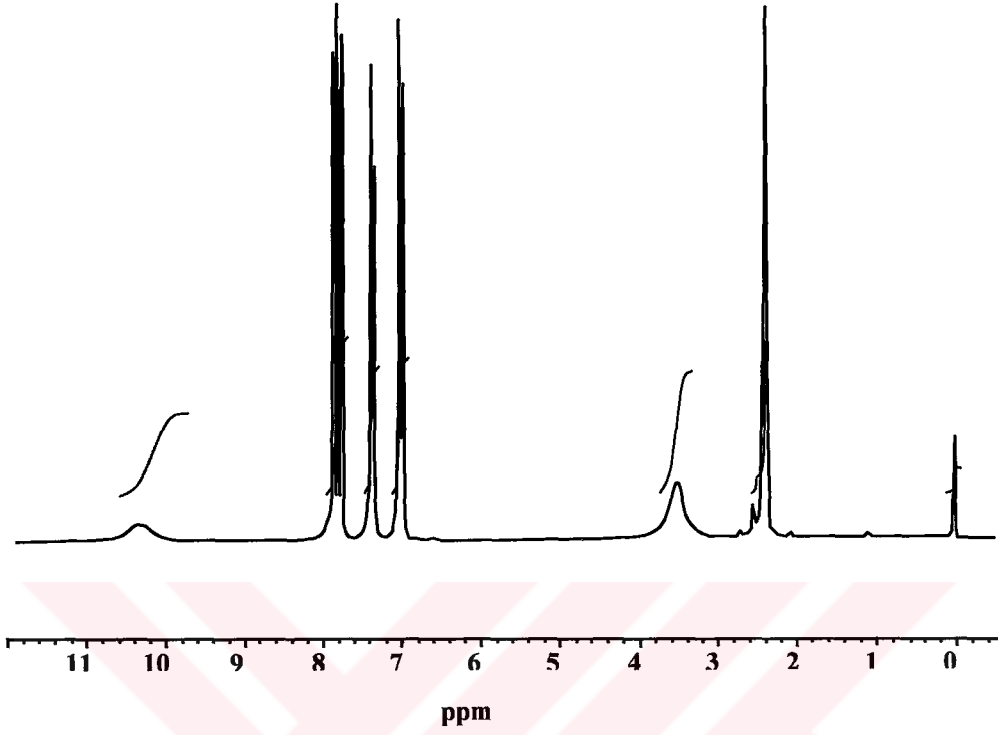
4.3.1. ¹H-NMR Spektrumlarının Değerlendirmesi

Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde tetrametilsilan (TMS) ile çekildi. Boyarmaddelerde bulunan farklı kimyasal çevreye sahip protonların türleri, kimyasal kayma değerleri belirlendi. Çözücü olarak kullanılan DMSO-d₆'ya ait metil pikleri 2,49 ppm ve çözücünde bulunan su pikleri 3,3 ppm değerinde gözlemlendi (14). Sentezlenen I-XXXVI numaralı bileşiklerde; hidroksil grubuna ait pikler 8,95-10,62 ppm arasında, aromatik protonlara ait pikler 6,92-8,95 ppm arasında, etenil grubuna ait pikler 5,95-6,70 ppm arasında gözlemlendi.

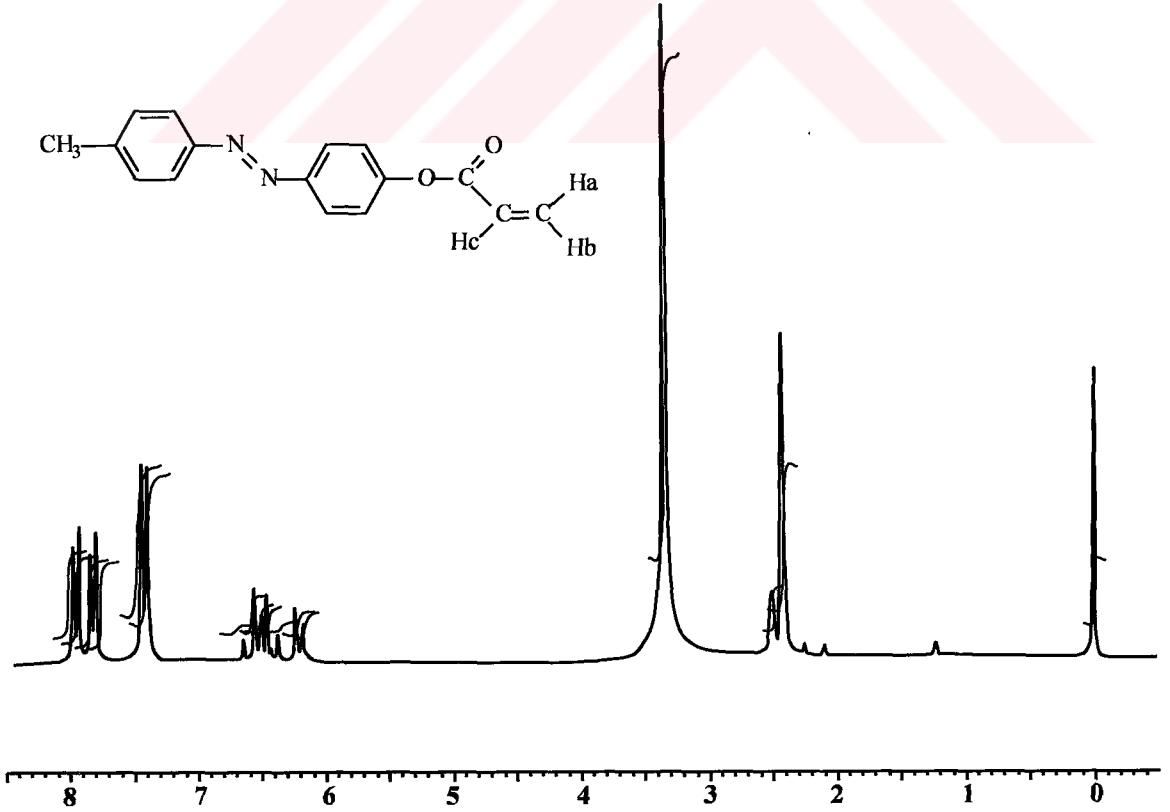
4-Metil-4'-hidroksiazobenzen (III) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.9), hidroksil grubuna göre orto pozisyonundaki hidrojenler 6,97 ve 7,01 ppm'de dublet, metil grubuna göre orto pozisyonunda bulunan hidrojenlerde 7,33 ve 7,37 ppm'de dublet, azo grubuna göre orto pozisyonlarında yer alan dört adet proton 7,73 ve 7,85 ppm arasında kuartet olarak belirlenmiş olup, proton sayıları integral değerleriyle uyum içerisinde. 10,32 ppm'de hidroksil grubuna ait olan pik yayvan olarak gözlemlendi. Bileşikte para konumunda bulunan metil piki 2,53 ppm'de DMSO-d₆ metil pikinin yanındadır.

4-Metil-4'-hidroksiazobenzen (III) bileşiğinin akrilol türevidir olan 4-akriloloksi-4'-metilazobenzen (IV) bileşiğin Şekil 4.10'da görülen ¹H-NMR spektrumunda; hidroksil protonunun akrilol grubu ile yer değiştirmesi sonucu akriloloksi grubuna göre orto pozisyonunda ki protonlar yaklaşık 0,43 ppm aşağı alana kaydığı için aromatik halkaya ait protonlar 7,40-7,85 ppm bölgesinde gözlemlenmiştir. Akriloloksi grubuna göre orto pozisyonunda protonlar 7,44 ppm'de, metil grubuna göre orto pozisyonunda bulunan protonlar 7,40 ppm'de, azo grubuna göre orto pozisyonlarında yer alan dört adet proton 7,80-7,97 ppm bölgesinde dubletler olarak belirlendi. Akrilol grubundaki H_b protonu H_a ve H_c ile geminal ve visinal etkileşerek 6,55-6,65 ppm bölgesinde dubletin dubletine, H_a protonu H_c ve H_b visinal ve geminal etkileşimle 6,17-6,23 ppm bölgesinde dubletin dubletine, H_c protonu komşu karbondaki her iki proton (H_a ve H_b) ile etkileşerek Şekil 4.10'da görüldüğü gibi 6,37-6,51 ppm arasında pikler vermişlerdir.

Bileşikte para konumunda bulunan metil piki 2,50 ppm'de DMSO-d₆ metil pikinin yanında gözlemlendi.



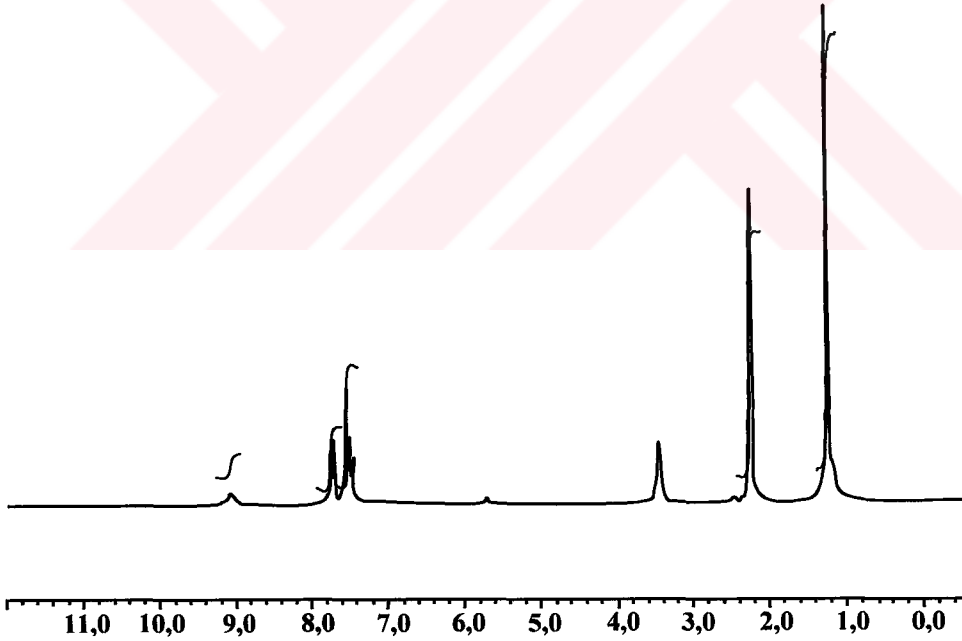
Şekil 4.9. III numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



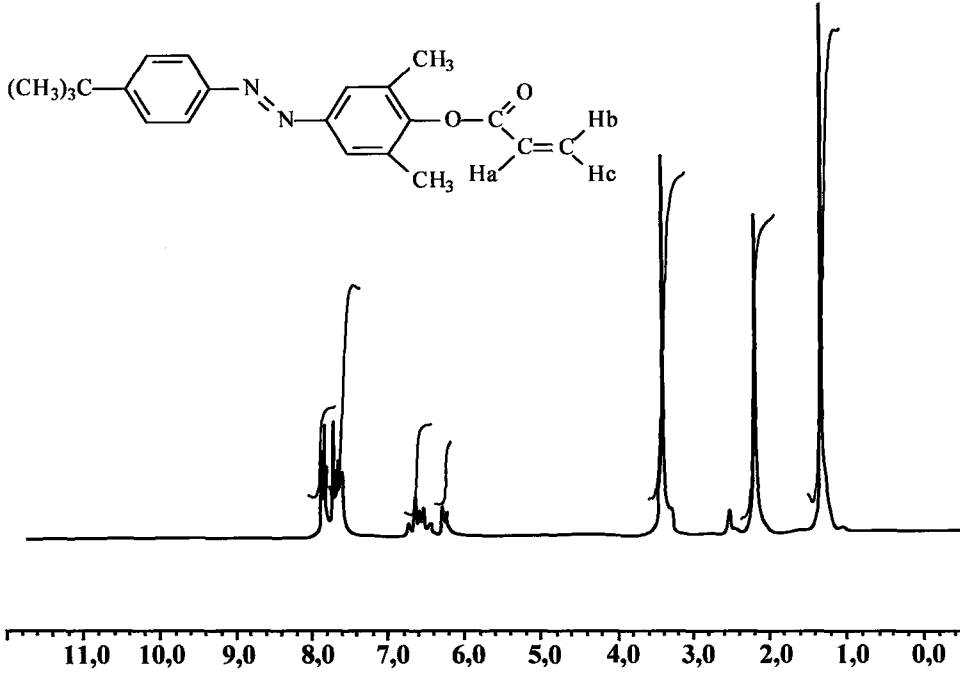
Şekil 4.10. IV numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

3,5-Dimetil-4-hidroksi-4'-tert-bütilazobenzen (XXV) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.11), 7,37-7,75 ppm arasındaki bölgede aromatik protonlara ait pikler gözlemlendi. 9,08 ppm'de hidroksil grubuna ait olan pik yayvan olarak gözlemlendi. Bileşikte para konumunda bulunan tersiyer-bütil grubuna ait singlet 1,26 ppm'de belirlendi.

3,5-Dimetil-4-hidroksi-4'-tert-bütilazobenzen (XXV) bileşiğinin akriloyl türevi olan 3,5-dimetil-4-akriloyloksi-4'-tert-bütilazobenzen (XXVI) bileşiğinin Şekil 4.12'de görülen ^1H -NMR spektrumunda; hidroksil protonunun akriloyl grubu ile yer değiştirmesi sonucu akriloyloksi grubuna göre orto pozisyonunda ki protonlar yaklaşık 0,23 ppm aşağı alana kaydığı için aromatik halkaya ait protonlar 7,60-7,86 ppm bölgesinde gözlemlenmiştir. Akriloyl grubundaki Hb protonu Ha ve Hc ile visinal ve geminal etkileşerek 6,22-6,26 ppm bölgesinde dublete, Ha ve Hc protonu komşu ve aynı karbondaki protonlar ile etkileşerek Şekil 4.12'de görüldüğü gibi 6,40-6,75 ppm arasında çoklu pikler vermişlerdir.



Şekil 4.11. XXV numaralı bileşiğin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.12. XXVI numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

Diğer azo bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları da benzer şekilde değerlendirilerek, Tablo 4.3.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR değerleri

Bileşik	Aromatik protonlar	-OH	Ar-CH ₂ -CH ₃		Ar-CH ₃	CH=CH ₂		(CH ₃) ₃ C	O-CH ₃
			-CH ₂	-CH ₃					
I	6,92-7,82	10,34	-	-	-	-	-	-	-
II	7,37-7,96	-	-	-	-	6,34- 6,62	6,14- 6,19	-	-
III	6,97-7,96	10,32	-	-	2,53	-	-	-	-
IV	7,40-7,85	-	-	-	2,50	6,37- 6,65	6,15- 6,22	-	-
V	7,80-6,92	10,32	2,67- 2,56	1,19- 1,12	-	-	-	-	-
VI	7,35-7,93	-	2,59- 2,71	1,14- 1,22	-	6,34- 6,61	6,13- 6,18	-	-
VII	7,79-6,91	-	-	-	-	-	-	1,29	-

Tablo 4.3.'ün devamı, Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR değerleri

Bileşik	Aromatik protonlar	-OH	Ar-CH ₂ -CH ₃		Ar-CH ₃	CH=CH ₂		(CH ₃) ₃ C	O-CH ₃
VIII	7,35-7,94	-	-	-	-	6,34-6,61	6,13-6,18	1,29	-
IX	6,96-8,42	10,62	-	-	-	-	-	-	-
X	7,46-8,47	-	-	-	-	6,39-6,65	6,18-6,25	-	-
XI	6,92-7,92	10,33	-	-	-	-	-	-	-
XII	7,32-7,94	-	-	-	-	6,37-6,48	6,14-6,15	-	-
XIII	6,95-7,86	10,48	-	-	-	-	-	-	-
XIV	7,42-8,19	-	-	-	-	6,39-6,65	6,18-6,24	-	-
XV	6,93-7,84	10,43	-	-	-	-	-	-	-
XVI	7,42-8,01	-	-	-	-	6,37-6,56	6,17-6,23	-	-
XVII	7,82-6,89	10,19	-	-	-	-	-	-	3,82
XVIII	7,09-7,92	-	-	-	-	6,35-6,62	6,14-6,20	-	3,85
XIX	7,40-7,85	8,98	-	-	2,29	-	-	-	-
XX	7,55-7,89	-	-	-	2,07-2,26	6,40-6,69	6,18-6,24	-	-
XXI	7,37-7,87	9,17	-	-	2,27-2,51	-	-	-	-
XXII	7,30-7,74	-	-	-	2,11-2,34	6,35-6,64	6,15-6,20	-	-
XXIII	7,30-7,75	9,08	2,57-2,65	1,13-1,21	2,26	-	-	-	-
XXIV	7,16-7,69	-	2,04	1,05	2,08	6,21-6,53	5,95-5,99	-	-
XXV	7,37-7,75	9,07	-	-	2,10-2,26	-	-	-	-

Tablo 4.3.'ün devamı, Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR değerleri

Bileşik	Aromatik protonlar	-OH	Ar-CH ₂ -CH ₃		Ar-CH ₃	CH=CH ₂		(CH ₃) ₃	O-CH ₃
XXVI	7,60-7,86	-	-	-	2,19	6,52-6,62	6,22-6,26	1,26	-
XXVII	7,62-8,40	9,47	-	-	2,27	-	-	1,34	-
XXVIII	7,76-8,40	-	-	-	2,19	6,42-6,70	6,22-6,26	-	-
XXIX	7,26-7,87	9,11	-	-	2,26	-	-	-	-
XXX	7,35-7,95	-	-	-	2,15	6,47-6,59	6,22-6,23	-	-
XXXI	7,52-7,79	9,19	-	-	2,24	-	-	-	-
XXXII	7,61-7,89	-	-	-	2,16	6,47-6,59	6,24	-	-
XXXIII	7,54-7,70	9,17	-	-	2,25	-	-	-	-
XXXIV	7,64-7,75	-	-	-	2,15	6,39-6,67	6,18-6,23	-	-
XXXV	7,03-8,95	8,95	-	-	2,27	-	-	-	-
XXXVI	7,09-7,89	-	-	-	2,1	6,40-6,48	6,18-6,23	-	3,81

4.3.2. ¹³C-NMR Spektrumlarının Değerlendirmesi

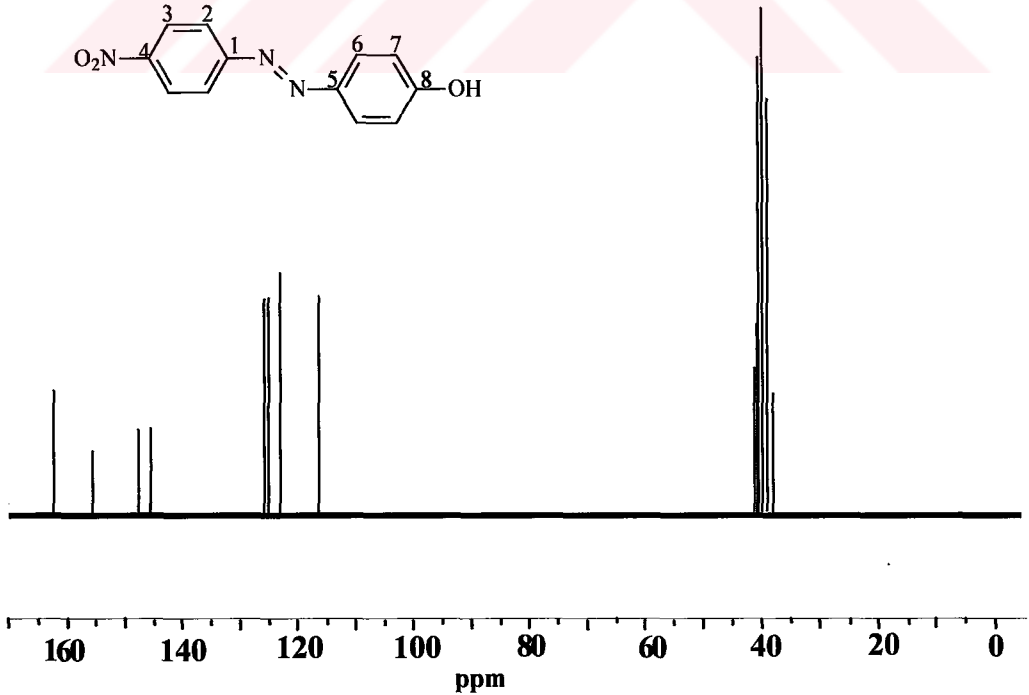
Sentezlenen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde tetrametilsilan ile birlikte kaydedilerek, farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri belirlendi. Karbon-13'ün izotop bolluğunun düşük olması nedeniyle aşırı yüksek derişimler de spektrumun çekilmesi gerekmekte olup, bu durumda ise çözünürlük sorunları ortaya çıkmaktadır (14,15). Bu nedenle çözünürlüğü az olan XXVIII numaralı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu çekilemedi.

Çözücü olarak kullanılan DMSO-d₆'ya ait karbon piki literatüre uygun olarak 40 ppm'de çoklu pik olarak belirlendi (14).

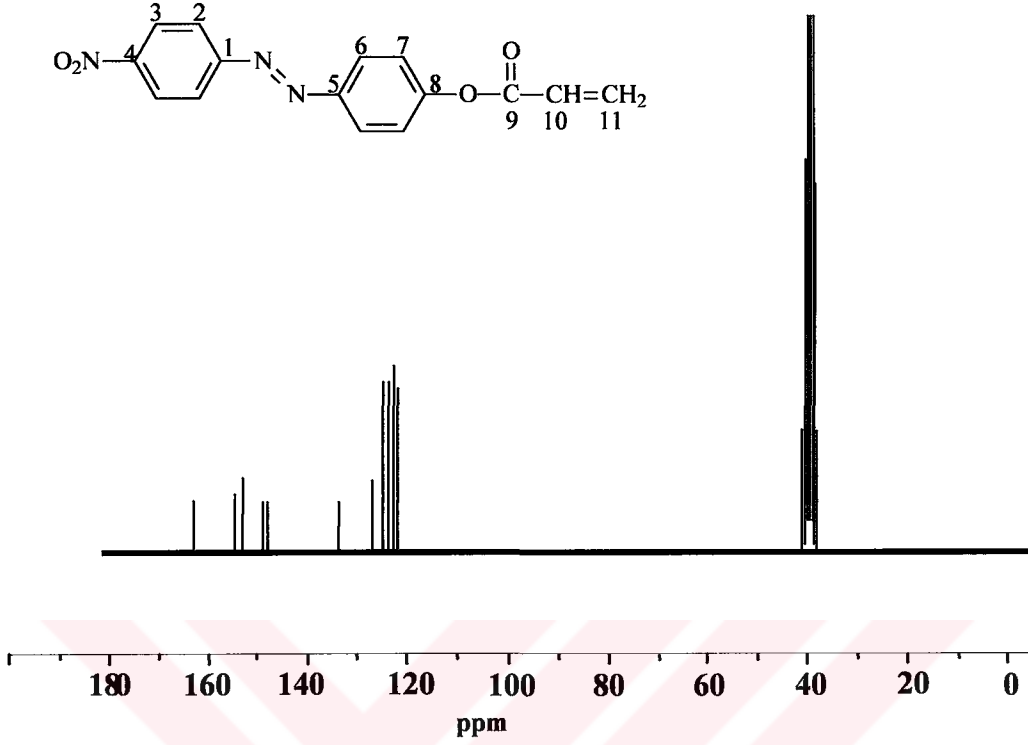
Sentezlenen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde; aromatik karbonlar sübstitüe gruplara bağlı olarak 114,31-162,17 ppm bölgesinde, akrilol türevli bileşiklerdeki karbonil karbonu 162,83-163,79 ppm bölgesinde, metoksi grubu karbonu 55,35-55,55 ppm bölgesinde, metil grubu karbonları 14,55-20,87 ppm bölgesinde, etil grubu karbonları 15,05-28,02 ppm bölgesinde, tert-bütil grubu, kuaterner karbon atomu 34,51-34,66 ppm ve metil grubu karbon atomları 30,79-30,92 ppm bölgesinde belirlendi.

4-Nitro-4'-hidroksiazobenzen (IX) bileşiğinin Şekil 4.13.'deki ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 155,51 ppm C₁; 122,81 ppm C₂; 124,80 ppm C₃; 147,68 ppm C₄; 145,36 ppm C₅; 125,60 ppm C₆; 116,09 ppm C₇; 162,17 ppm C₈'in aromatik karbon atomlarına ait olduğu literatüre uygun olarak belirlendi (32, 33).

4-Akriloloksi-4'-nitroazobenzen (X) bileşiğinin Şekil 4.14.'deki ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 155,00 ppm C₁; 122,85 ppm C₂; 124,33 ppm C₃; 148,45 ppm C₄; 149,50 ppm C₅; 124,89 ppm C₆; 123,33 ppm C₇; 153,31 ppm C₈; 163,60 ppm, C₉; 127,26 ppm C₁₀ ve 133,90 ppm'de C₁₁ karbon atomlarına ait sinyaller gözlemlendi.



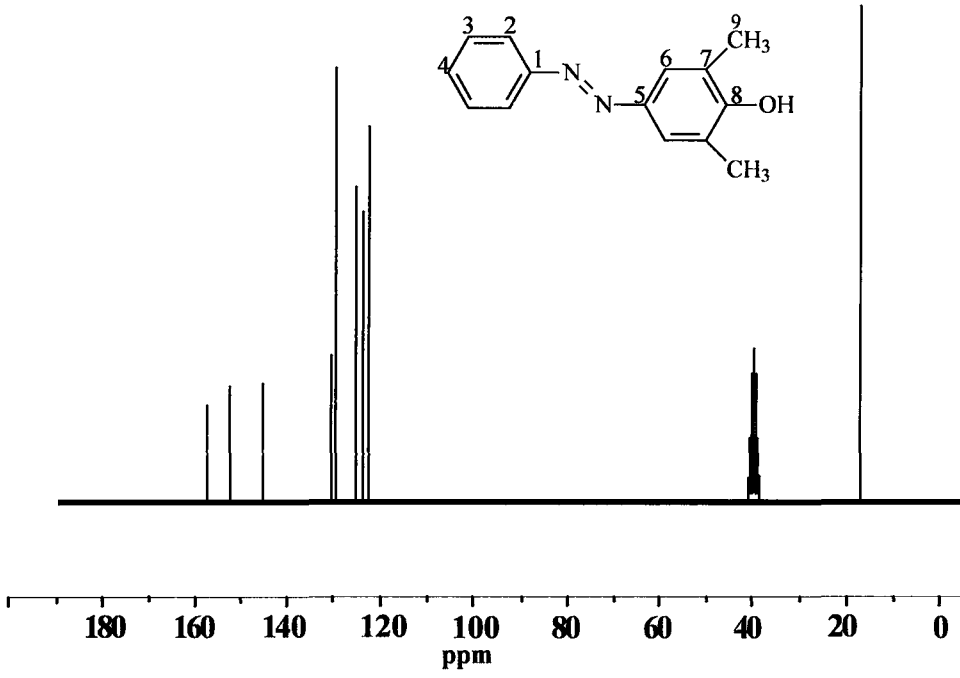
Şekil 4.13. IX numaralı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu



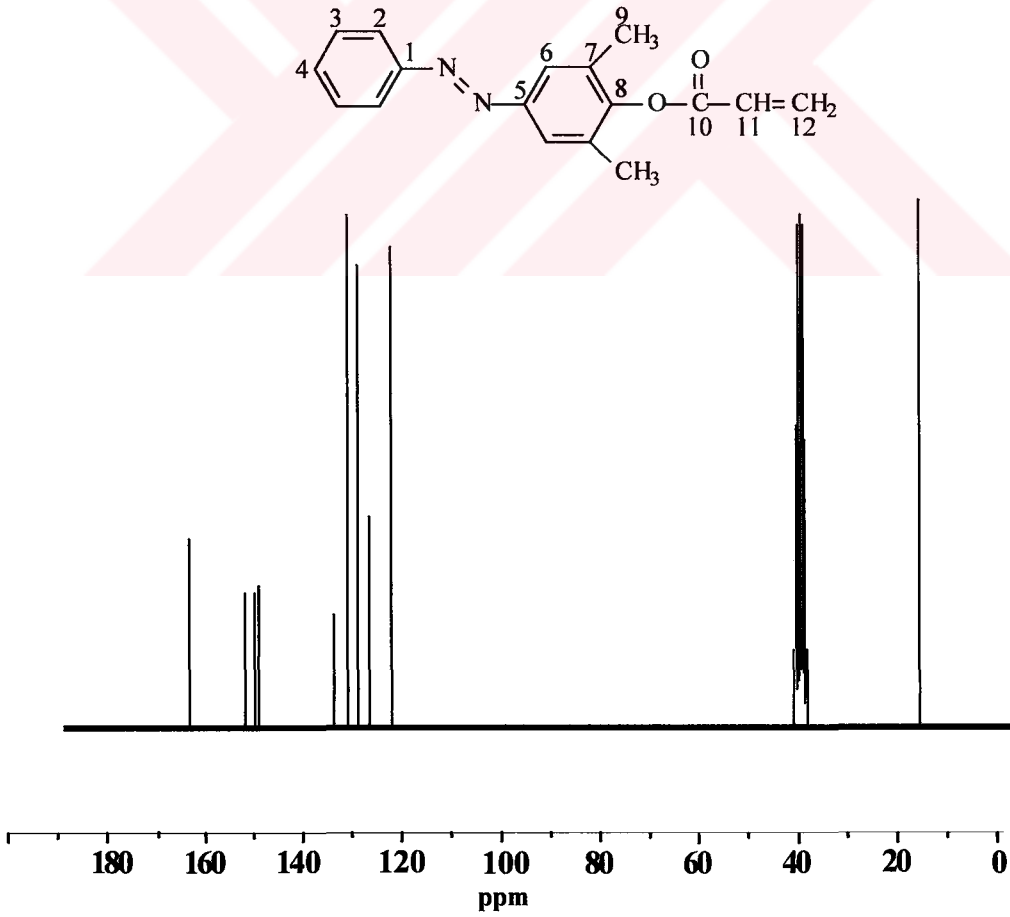
Şekil 4.14. X numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu

3,5-Dimetil-4-hidroksiazobenzen (XIX) bileşiğinin Şekil 4.15'deki ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 152,26 ppm C_1 ; 121,95 ppm C_2 ; 129,06 ppm C_3 ; 130,02 C_4 ; 145,00 ppm C_5 ; 124,82 ppm C_6 ; 123,28 ppm C_7 ; 156,89 ppm C_8 ; 16,05 ppm'de C_9 'un aromatik karbon atomlarına ait olduğu literatüre uygun olarak belirlendi (33).

3,5-Dimetil-4-akriloiloksiazobenzen (XX) bileşiğinin Şekil 4.16'deki ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 151,87 ppm C_1 ; 122,28 ppm C_2 ; 129,24 ppm C_3 ; 131,20 C_4 ; 149,36 ppm C_5 ; 122,48 ppm C_6 ; 131,12 ppm C_7 ; 149,81 ppm C_8 ; 15,79 ppm C_9 ; 162,99 ppm C_{10} ; 126,74 ppm C_{11} ve 134,01 ppm'de C_{12} karbon atomlarına ait sinyaller gözlemlendi.



Şekil 4.15. XIX numaralı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.16. XX numaralı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu

Diğer bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4. I-XXXVI arası boyarmaddelerin ^{13}C -NMR değerleri

Bileşik	Gözlenen sinyaller
I	115,84; 121,97; 124,70; 129,17; 130,29; 145,22; 152,09; 160,87
II	122,42; 122,51; 123,67; 127,33; 129,27; 131,38; 133,73; 149,56; 151,80; 152,36; 163,58
III	20,78; 115,78; 121,96; 124,48; 129,52; 140,26; 154,25; 150,16; 160,57
IV	20,87; 122,43; 122,58; 123,49; 127,35; 129,81; 133,71; 141,71; 149,63; 149,94; 152,14; 163,72
V	15,16; 27,93; 115,82; 122,10; 124,55; 128,46; 145,30; 146,50; 150,37; 160,63
VI	15,05; 27,95; 122,56; 123,52; 127,35; 128,58; 133,70; 147,78; 149,52; 159,09; 152,14; 163,69
VII	30,90; 34,53; 115,79; 121,75; 124,51; 125,88; 145,26; 150,01; 153,23; 160,56
VIII	30,79; 34,61; 122,25; 122,55; 123,52; 126,01; 127,34; 133,65; 149,65; 149,76; 152,14; 154,48; 163,68
IX	116,09; 122,81; 124,80; 125,60; 145,36; 147,68; 155,51; 162,17
X	122,85; 123,33; 124,33; 124,89; 127,26; 133,90; 148,45; 149,50; 153,32; 155,00; 163,60
XI	115,82; 124,00; 124,18; 124,65; 145,06; 148,78; 148,84; 165,53
XII	116,28; 116,74; 122,88; 123,91; 125,09; 127,47; 134,10; 145,74; 149,67; 152,58; 164,04
XIII	115,90; 123,59; 124,87; 129,26; 134,60; 145,10; 150,67; 161,14
XIV	122,70; 123,81; 124,08; 127,32; 129,47; 133,80; 135,97; 149,46; 150,39; 152,60; 163,68
XV	115,90; 123,44; 123,83; 124,87; 132,28; 145,09; 150,98; 161,16
XVI	122,72; 123,82; 124,28; 124,83; 127,33; 132,42; 133,81; 149,47; 150,71; 152,62; 163,66
XVII	55,43; 114,37; 115,75; 123,79; 124,22; 145,22; 146,25; 160,17; 161,11
XVIII	55,55; 114,51; 122,55; 123,32; 124,50; 127,38; 133,72; 146,06; 149,069; 149,70; 151,81; 162,01; 163,79
XIX	15,53; 121,95; 123,28; 124,82; 129,06; 130,02; 145,00; 152,26; 156,88

Tablo 4.4.'ünDevamı, I-XXXVI arası boyarmaddelerin ¹³C-NMR değerleri

Bileşik	Gözlenen sinyaller
XX	15,79; 122,28; 122,48; 126,74; 129,24; 131,12; 131,20; 134,01; 149,36; 149,81; 151,87; 162,99
XXI	16,43; 20,74; 121,84; 122,95; 124,75; 129,60; 140,12; 144,88; 150,11; 156,47
XXII	15,99; 21,03; 122,54; 126,92; 129,98; 131,28; 134,25; 141,76; 149,63; 149,79; 150,18; 163,34
XXIII	15,15; 16,53; 122,03; 123,08; 124,77; 128,42; 144,99; 146,32; 150,48; 156,59
XXIV	14,88; 15,80; 28,02; 122,48; 126,76; 128,28; 130,85; 133,31; 147,34; 149,53; 149,66; 150,29; 162,83
XXV	16,61; 30,92; 34,51; 121,77; 123,15; 124,77; 125,86; 145,02; 150,15; 153,07; 156,65
XXVI	15,84; 30,84; 34,66; 122,16; 122,40; 126,08; 126,79; 131,13; 134,12; 149,46; 149,66; 154,40; 163,08
XXVII	16,38; 122,68; 123,98; 124,80; 125,12; 145,01; 147,52; 155,60; 158,24
XXIX	16,51; 123,24; 123,94; 124,81; 144,84; 148,93; 148,98; 156,88; 165,51
XXX	15,99; 116,68; 122,67; 124,76; 124,95; 126,90; 131,41; 134,36; 148,78; 149,46; 150,04; 163,34
XXXI	16,53; 123,50; 124,91; 129,21; 134,55; 144,78; 150,73; 157,25
XXXII	16,00; 122,83; 124,21; 126,88; 129,67; 131,53; 134,00; 136,08; 149,49; 150,00; 150,65; 163,35
XXXIII	16,55; 123,46; 123,83; 124,95; 132,23; 144,86; 151,13; 157,25
XXXIV	15,80; 122,61; 124,13; 124,64; 126,72; 131,17; 132,30; 134,02; 149,20; 150,05; 150,68; 162,93
XXXV	16,52; 55,35; 114,31; 122,81; 123,71; 124,73; 144,99; 146,42; 156,15; 161,02
XXXVI	15,81; 55,48; 114,45; 122,13; 124,30; 126,78; 130,95; 133,93; 146,11; 149,24; 149,45; 161,85; 163,06

4.4. X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi

4.4.1. XXXI Numaralı Bileşiğin Kristal Yapısı

XXXI numaralı bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 4.17, kristal verileri Tablo 4.5’de, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları Tablo 4.6 ve hidrojen bağları Tablo 4.7’de verilmektedir.

Bileşiğin kristal yapısı incelendiğinde, daha önce çalışılmış olan azo bileşiklerine uygun olarak iki fenil halkasının azo grubuna göre trans konfigürasyonda olduğu görülmektedir. C1-N1=N2-C7 azo köprüsü ve 4-klorofenil halkası düzlemleri arasındaki dihedral açı, $2,65(15)^\circ$; C1-N1=N2-C7 köprüsü ile 3,5-dimetil-4-hidroksifenil halkası düzlemleri arasındaki dihedral açı $2,84(15)^\circ$, her iki fenil halkası arasındaki açı ise $5,48(10)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bu durum aromatik halkaların yaklaşık olarak aynı düzlemde yer aldığını göstermektedir. N1-C1 ve N2-C7 bağ uzunlukları sırasıyla $1,431(2)$ ve $1,424(2)$ Å olarak tek bağ karakterli, -N=N- bağ uzunluğu ise $1,254(2)$ Å çift bağ karakterli olarak belirlenmiştir. bu değerler daha önce sentezlenmiş benzer kristal verileriyle uyum içerisindedir (30). Hidroksil grupları Şekil 4.18 ve Tablo 4.7’de görüldüğü üzere birbirleriyle karşılıklı olarak hidrojen bağı ile bağlanmışlardır. Bileşiğe ait diğer tüm veriler Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.5. XXXI numaralı kristal bileşiğe ait veriler

Kapalı formül	$C_{14}H_{13}ClN_2O$	
Molekül ağırlığı	260,71	
Sıcaklık (K)	213 (2)	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	$P2(1)/c$	
Birim hücre boyutları (Å, °)	$a = 14,618(3)$	$\alpha = 90$
	$b = 3,9575(8)$	$\beta = 91,887 (3)$
	$c = 21,643(4)$	$\gamma = 90$
Birim hücre hacmi (Å ³)	1251,4(4)	
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4	

Tablo 4.5.'in devamı XXXI numaralı kristal bileşiğe ait veriler

Yoğunluk (hesaplanan) (Mg/m ³)	1,384
Birim hücredeki elektron sayısı [F(000)]	544
R	0,0466

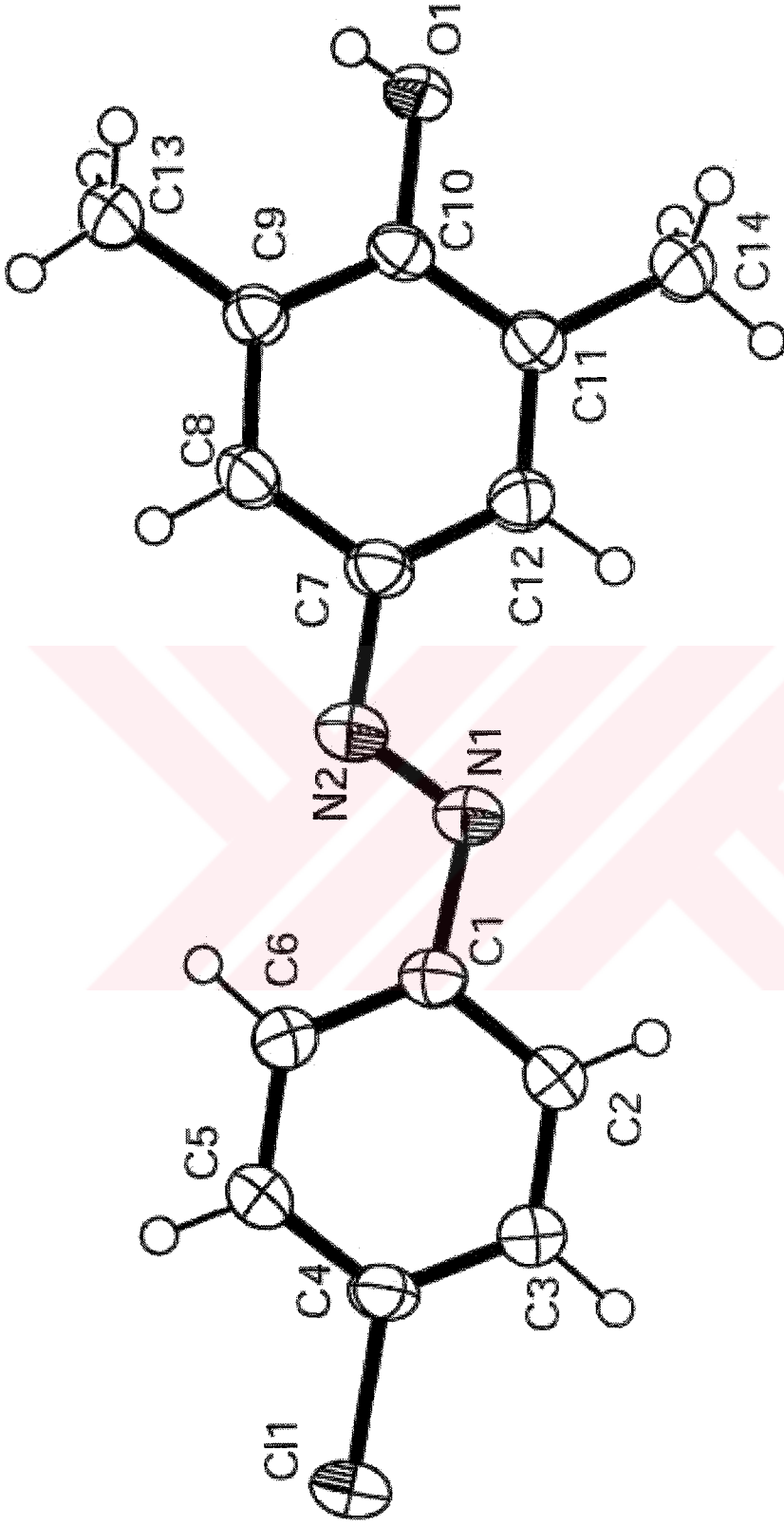
Tablo 4.6. XXXI numaralı bileşiğinin bağ uzunluğu (Å), bağ açıları(°) ve torsiyon açıları (°)

Bağ Uzunluğu			
C1-C4	1,7427(18)	C5-C6	1,384(2)
O1-C10	1,3857(18)	C7-C8	1,386(2)
N1-N2	1,254(2)	C7-C12	1,398(2)
N1-C1	1,431(2)	C8-C9	1,391(2)
N2-C7	1,424(2)	C9-C10	1,397(2)
C1-C2	1,385(3)	C9-C13	150,7(3)
C1-C6	1,392(2)	C10-C11	140,1(2)
C2-C3	1,388(3)	C11-C12	138,7(2)
C3-C4	1,380(3)	C11-C14	150,7(2)
C4-C5	1,379(3)		
Bağ Açıları			
N2-N1-C1	112,71(14)	C12-C7-N2	125,25(16)
N1-N2-C7	115,48(15)	C8-C9-C10	117,28(16)
C2-C1-C6	119,21(16)	C10-C9-C13	121,63(15)
C2-C1-N1	116,80(15)	O1-C10-C9	120,94(15)
C6-C1-N1	123,99(16)	O1-C10-C11	116,28(14)
C5-C4-Cl(1)	119,25(15)	C12-C11-C14	121,65(18)
C3-C4-Cl(1)	119,30(16)	C10-C11-C14	120,28(16)
C8-C7-N2	114,76(15)		
Torsiyon Açıları			
C1-N1-N2-C7	-177,66(16)	N1-N2-C7-C8	179,53(17)
N2-N1-C1-C2	-179,88(18)	N1-N2-C7-C12	1,6(3)
N2-N1-C1-C6	1,0(3)		

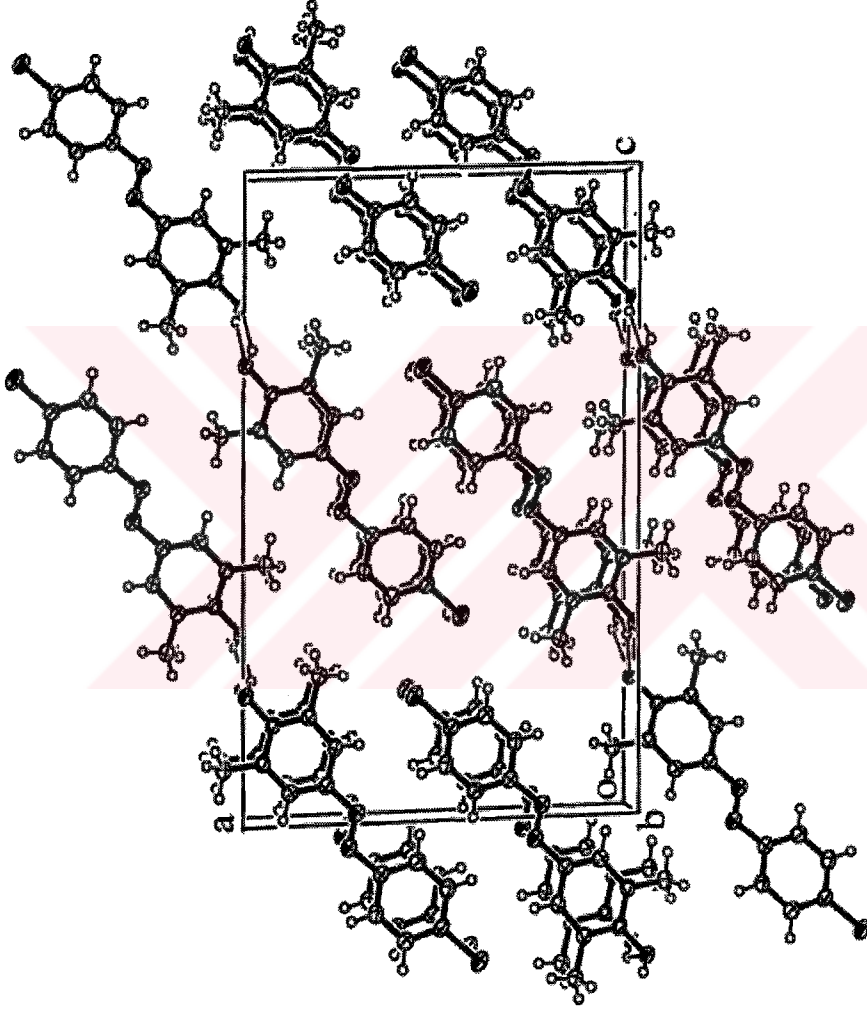
Tablo 4.7. XXXI numaralı bileşiğe ait hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °)

D—H--A	D—H	H--A	D--A	D—H--A
O1—H1 O--O1 ⁱ	0,77(2)	2,06(2)	2,7762(19)	154(2)

Simetri kodu: (i) 2-x,y-1/2,3/2-z



Şekil 4.17. 2,6-Dimetil-4-(4-klorofenildiazenil)fenol (XXXI) bileşiğinin moleküler yapısı



Şekil 4.18. 2,6-Dimetil-4-(4-klorofenildiazenil)fenol (XXXI) bileşiğinin kristal yapıdaki yerleşimi

4.4.2. XXVI Numaralı Bileşiğin Kristal Yapısı

XXVI numaralı bileşiğin moleküler yapısı ve kristal yapıdaki yerleşimi sırasıyla Şekil 4.19, Şekil 4.20, kristal verileri Tablo 4.8’de, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları Tablo 4.9 ve hidrojen bağları Tablo 4.10’da verilmektedir.

Bileşiğin kristal yapısı incelendiğinde (34), daha önce çalışılmış olan azo bileşiklerine uygun olarak iki fenil halkasının azo grubuna göre trans konfigürasyonda olduğu görülmektedir. C4-N1=N2-C11 azo köprüsü ve 4-tert-bütilfenil halkası düzlemleri arasındaki dihedral açı, 12,46(9)°; C4-N1=N2-C11 köprüsü ile 3,5-dimetil-4-akriloiloksifenil halkası düzlemleri arasındaki dihedral açı 5,93(4)°, her iki fenil halkası arasındaki açı ise 17,12(5)° olarak belirlenmiştir. Bu durum aromatik halkaların yaklaşık olarak aynı düzlemde yer aldığını göstermektedir. N1-C4 ve N2-C11 bağ uzunlukları sırasıyla 1,432(2) ve 1,431(2) Å olarak tek bağ karakterli, -N=N- bağ uzunluğu ise 1,250(1) Å çift bağ karakterli olarak belirlenmiştir. Akrilil grubunda bulunan C20 ve C21 nolu karbon atomları farklı iki konumda %80 ve %20 oranlarında bulunmaktadır.

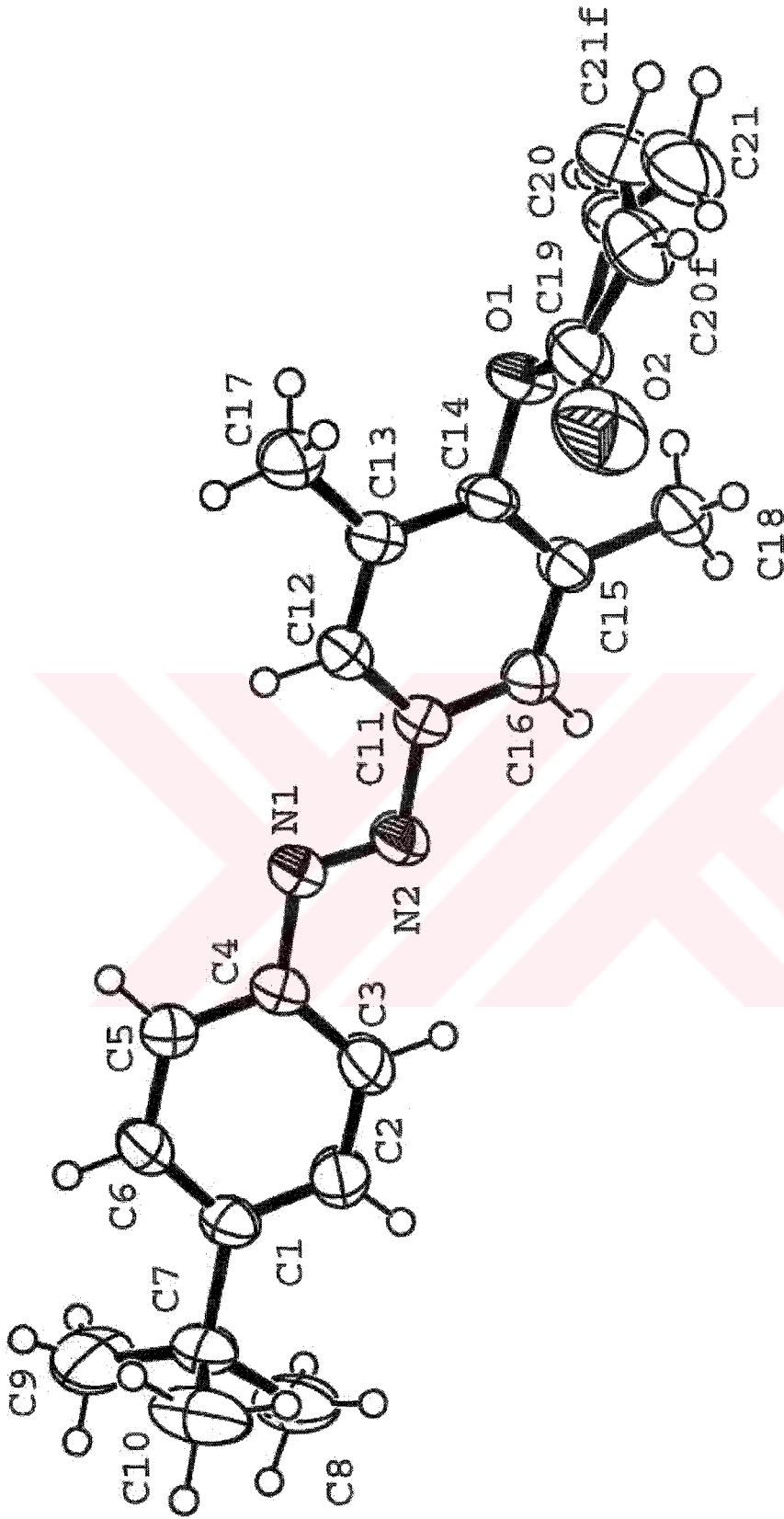
Bileşiğe ait diğer tüm veriler Tablo 4.8 ve Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.8. XXVI numaralı kristal bileşiğe ait veriler

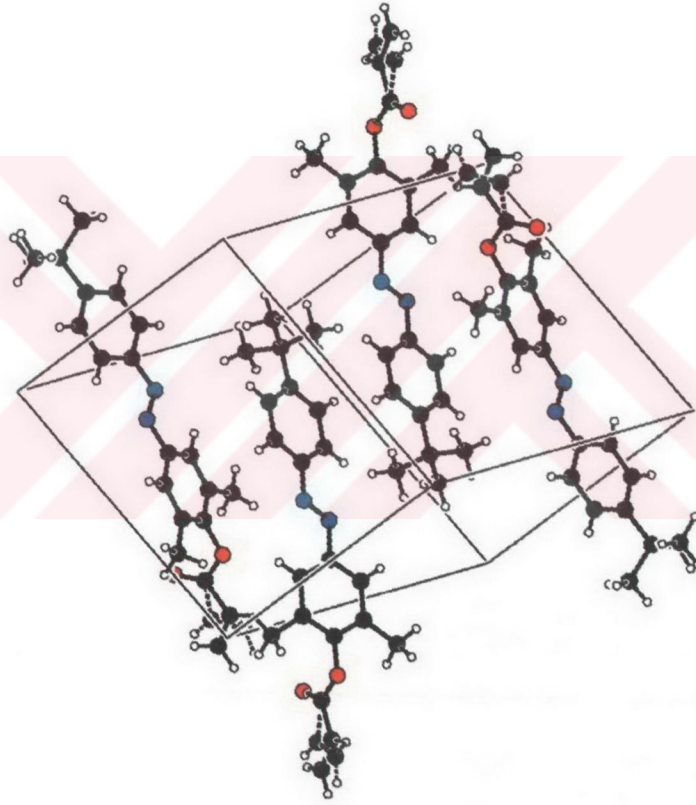
Kapalı formül	$C_{21}H_{24}N_2O_2$	
Molekül ağırlığı	336,42	
Sıcaklık (K)	210(2)	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	P2(1)/c	
Birim hücre boyutları (Å, °)	a = 12,143(2)	$\alpha = 90$
	b = 13,511(3)	$\beta = 107,293 (3)$
	c = 12,178(2)	$\gamma = 90$
Birim hücre hacmi (Å ³)	1907,7(6)	
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4	
Yoğunluk (hesaplanan) (Mg/m ³)	1,171	
Birim hücredeki elektron sayısı [F(000)]	720	
R	0,0633	

Tablo 4.9. XXVI numaralı bileşiğinin bağ uzunluğu (Å), bağ açıları(°) ve torsiyon açıları (°)

Bağ Uzunluğu			
O1-C19	1,331(3)	C7-C8	1,531(4)
O1-C14	1,408(2)	C7-C10	1,533(4)
O2-C19	1,199(3)	C11-C12	1,386(3)
N1-N2	1,250(2)	C11-C16	1,388(3)
N1-C4	1,432(2)	C12-C13	1,389(3)
N2-C11	1,431(2)	C13-C14	1,390(3)
C1-C6	1,376(3)	C13-C17	1,501(3)
C1-C2	1,389(3)	C14-C15	1,385(3)
C1-C7	1,534(3)	C15-C16	1,389(3)
C2-C3	1,383(3)	C15-C18	1,509(3)
C3-C4	1,387(3)	C19-C20F	1,475(11)
C4-C5	1,373(3)	C19-C20	1,494(5)
C5-C6	1,391(3)	C20-C21	1,305(5)
C7-C9	1,513(4)	C20F-C21F	1,284(16)
Bağ Açıları			
C19-O1-C14	117,87(17)	C9-C7-C10	111,0(4)
N2-N1-C4	113,56(16)	C12-C11-N2	123,79(17)
N1-N2-C11	114,30(16)	C16-C11-N2	115,74(17)
C6-C1-C2	116,89(19)	O2-C19-O1	122,9(2)
C3-C2-C1	122,4(2)	O2-C19-C20F	97,1(6)
C2-C3-C4	119,5(2)	O1C19-C20F	139,9(6)
C5-C4-C3	119,04(18)	O2-C19-C20	129,7(3)
C5-C4-N1	116,27(18)	O1-C19-C20	107,4(3)
C4-C5-C6	120,5(2)	C20F-C19-C20	32,6(5)
C1-C6-C5	121,6(2)	C21-C20-C19	120,3(5)
C9-C7-C8	107,9(3)	C21F-C20F-C19	104,0(13)
C3-C4-N1	124,63(18)		
Torsiyon Açıları			
C4-N1-N2-C11	-176,10(15)	C14-O1-C19-O2	-3,5(3)
N2-N1-C4-C3	3,0(3)	C19-O1-C14-C15	-93,3(2)
N2-N1-C4-C5	-179,78(18)	C19-O1-C14-C13	89,8(2)
N1-N2-C11-C12	12,5(3)	C17-C13-C14-O1	-3,1(3)
N1-N2-C11-C16	-170,90(17)	C18-C15-C14-O1	3,6(3)



Şekil 4.19. 2,6-Dimetil-4-(4-tert-butilfenildiazenil)fenilakrilat (XXVI) bileşiğinin moleküler yapısı



Şekil 4.20. 2,6-Dimetil-4-(4-tert-butilfenildiazenil)fenilakrilat (XXVI) bileşiğinin kristal yapıdaki yerleşimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileri kullanılarak aydınlatıldı ve UV-VIS spektral özellikleri incelendi. X-ışınları difraksiyon yöntemi, tek kristali elde edilebilen XXVII ve XXXI numaralı bileşiklerin yapılarını belirlemede kullanıldı.

Elde edilen 4-hidroksiazobenzen türevi bileşiklerin IR spektrumlarında, 3700-3000 cm^{-1} arasında -OH piki, aynı bileşiklerin akriloloksi türevlerinde gözlenmedi. Akriloloksi türevlerinde 1747-1730 cm^{-1} aralığında karbonil grubu keskin pikle, 1646-1635 cm^{-1} aralığında etenil grubu genellikle orta şiddette pikle belirlendi.

Tüm bileşiklerin UV-VIS spektrumlarında, azo grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri çözücü olarak DMF, etil alkol ve kloroform içerisinde kullanılarak belirlendi. 4-Hidroksiazobenzen bileşikleri ve akriloloksi türevi bileşiklerinde, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri incelendiğinde, akriloloksi türevi bileşiklerinin absorpsiyon dalga boylarının, sübstitüe gruplara bağlı olarak 32 nm azaldığı, ancak nitro türevi bileşiklerde bu azalmanın 53 nm'ye kadar çıktığı belirlendi. pH 12'de çekilen UV-VIS spektrumlarından, akriloloksi türevinin hidroliz olduğu görüldü.

Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 4-hidroksiazobenzen bileşiklerinde 8,95-10,62 ppm aralığında gözlenen -OH piki, akriloloksi türevlerinde beklenildiği gibi belirlenemeyip, etenil grubuna ait pikler 6,21-6,70 ppm aralığında belirlendi.

Tek kristali elde edilen bileşiklerin X-ışınları difraksiyon yöntemi ile yapısı incelendiğinde, bileşiklerin azo grubuna göre trans- konfigürasyonda olduğu ve fenil gruplarının yaklaşık aynı düzlemde yer aldığı, ancak akrilol türevi bileşikte dihedral açının biraz daha fazla olduğu belirlendi.

Bu çalışmaların devamı olarak;

Akriloloksi türevi bileşiklerin kendi aralarında ve polimerleşebilen monomerlerle birlikte farklı oranlarda polimerleştirilerek, oluşan polimerlerin özellikleri belirlenebilir.

Sentezlenen bileşiklerin yüksek teknolojiye kullanım alanları, boyama özellikleri ve renk haslık özellikleri, biyolojik aktiviteleri metal kompleksleri sentezlenebilirlik özellikleri araştırılabilir.

Akriolil grubu üzerinde Michael katılma tepkimesi tipinde reaksiyonları yapılarak incelenebilir.

4-Hidroksiazobenzen türevi değişik türlerde ester ve eter bileşikleri amaca uygun olarak sentezlenebilir.

Akriolil türevi bileşiklerin kinetik özellikleri incelenebilir.

4-Hidroksiazobenzen türevleri ve akrioliloksi türevlerinin termal özellikleri incelenebilir.



6. KAYNAKLAR

1. **Griffiths, J. 1976.** Colour and Constituion of Organic Molecular, Academic Pres, London, 282 p.
2. **Zollinger, H. 1961.** Azo and DiazoChemistry, Interscience Publishers, Newyork-London.
3. **Venkataraman, K., 1970.** The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 3, Acedemic Pres. Newyork-London.
4. **Kocaokutgen, H., 1995.** Sterik Etkili Grup İçeren Bazı Azo Boyar Maddelerinin Sentezi ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 79s.
5. **Freeman, H.S. and Sokolowska, J., 1999.** Developments in Dyestuff Chemistry, Review of Progress in Coloration, 29, 8-22.
6. **Shuhaibar, K.F. and Pasch, H., 1991.** The synthesis and Charactarization of Polymerizable Azo-Naphtols for Use in Polymeric Materials, Dyes and Pigments, 15, 57-67.
7. **Kocaokutgen, H., Özkınalı, S., 2004.** Application of Some o,o'-Dihydroxyazo Dyes Containing a Acryloiloxy Group and Their Chromium Complexes on Nylon and Wool, Textile Res. J., 74(1), 78-82.
8. **Peters, A. T., Freeman, H.S., 1991.** Color Chemistry, The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments, Elsevier Applied Science Publication, London and New York, 284 p.
9. **Corvazier, L., Zhao, Y., 1999.** Induction of Liquid Crystal Orientation through Azobenzene Containing Polyiymer Networks, Macromolecules, 32, 3195-3200.
10. **Zhang, H., Huang, W., Li, C. ve He, B., 1998.** Synthesis and Characterization of Novel Photochromic Side-Chain liquid Crystalline Polymethacrylates Containing Para-Nitroazobenzen Group, Eur. Polym. J., 34., 10, 1521-1529.
11. **Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 2002.** Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, çeviri editörleri; Okay, G., Yıldırım, Y. Beyoğlu İstanbul, Türkiye.
12. **Saunders, K.H., Allen, R.L.M., 1985.** Aromatic Diazo Compounds, Edward Arnold, London.
13. **McMurry, J., 1992.** Organic Chemistry, Brooks/cole Publishing Company, Pacific Grove, California.

14. **Erdik, E., 1993.** Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
15. **Silverstein, R.M., Webster, F.X., 1996.** Spectrometrik Identification of Organik Compounds, Sixth Edition, Johnson Willey & Sons., New York, 482 p.
16. **Kulakowska, J., Kucharski, S., 2000.** New Chromophoric Monomers with Nonlinear Optical Properties, European Polymer Journal, 36, 1805-1815.
17. **Özkanlı, S., 2003.** Bazı o,o'-Dihidroksiazolo Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 99 s.
18. **Peters, A.T., 1993.** Colour-Constitution Relationships in 2-Acylamino-4-N,N-Diethyl aminoazobenzene Dispers Dyes, Dyes and Pigments, 22, 223-238.
19. **Sawicki, E.; Hauser, T.R., and Stanley, T.W. 1959.** Solvent Effects in The Spectrophotometric Determination of Weak Organic Acids in Alkaline Solution, Analytical Chemistry, 2063-2064.
20. **Balci, M., 2000.** Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Metu Pres, Ankara, 445.
21. **Skulsky, L. and Kleps, J., 1973.** 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.
22. **Oliver, A.C., Wilson, R.B., Paul, I.C. and Curtin, D.Y., 1989.** ¹³C-NMR and X-Ray Structure Determination of 1-(arylozo)-2-naphthol, Intramolecular Proton Transfer, between Nitrogen and Oxygen Atoms in The Solid State, J. Am. Chem. Soc., 111, 5525-5532.
23. **Lyčka, A., Vrba, Z., Vrba, M., 2000.** ¹⁵N, ¹³C and ¹H NMR Spectra and Azo-Hydrazone Tautomerism of some Phenylazo Compounds Derived from 1,3- and 1,5-dihydroxynaphthalene, Dyes and Pigments, 47, 45-51 ;
24. **Lyčka, A., 1999.** ¹⁵N, ¹³C and ¹H NMR Spectra and Azo-Hydrazone Tautomerism of some Dyes Prepared by Coupling of 1-naphthalenediazonium Salt, Dyes and Pigments, 43, 27-32.
25. **Patai, S., 1975.** The Chemistry of The Hydrazo, Azo And Azoxy Groups, Part I and II, John Wiley & Sons, London.
26. **Patai, S., 1997.** The Chemistry of The Hydrazo, Azo And Azoxy Groups,

Volume 2, John Wiley & Sons, London.

27. **Olivieri, A.C., Wilson, R.B., Paul, I.C. and Curtin, D.Y., 1989.** ^{13}C -NMR and X-Ray Structure Determination of 1-(Arylazo)-2-naphthol, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5525-5532.
28. **Whithaker, A., 1993.** Crystal Data for CI Solvent Brown 1, *J. Soc. Dyers. Colourists*, 109, 307-308.
29. **Maginn, S.J., 1993.** The Solid State Structures of Donor-Acceptor Azobenzenes, *Dyes and Pigments*, 23, 159-179.
30. **Huang, X., Kuhn, G.H., Nesterov, N.V., Averkiev, B.B., Penn, B., Antipin, M.Y. ve Timofeeva, T.V., 2002.** (E)-(4-Hydroxyphenyl)(4-nitrophenyl)diazene, (E)-(4-methoxyphenyl)(4-nitrophenyl)diazene and (E)-[4-Bromohexyloxy)-(4-phenyl)](4-cyanophenyl)diazene, *Acta Cryst.*, C58, o624-o628.
31. **Manda, E., 1971.** Substituents Effects on the Azo-Hydrazone Tautomerism of 4-Arylazo-2,6-ditert-butylphenols, *Bulletin of the Chemical Society Of Japan*, Vol. 44 1620-1623.
32. **Lyčka, A., Šnobl, D., Macháček, V., Večeřa, M., 1981.** ^{13}C -NMR Spectra of Non-Labelled and ^{15}N -Mono-Labelled Azo Dyes, *Organic Magnetic Resonance*, 15, 4, 390-393.
33. **Kocaokutgen, H., Gümrükçüoğlu, İ.E., 1996.** An Investigation of ^{13}C -NMR Spectra of Some Intramolecular Hydrogen Bonded and Non-Bonded Azo Dyes, *Spectroscopy Letters*, 29(1), 185-192
34. **Kocaokutgen, H., Gür, M., Soylu, S.M., Lönnecke, P., 2003.** 2,6-Dimethyl-4-(4-chlorophenyldiazenyl)phenol, *E59*, o1613-o1615.

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Samsun'da doğdum. İlkokulu 30 Ağustos İlkokulu'nda, orta öğretimimi Samsun Ondokuz Mayıs Lisesi'nde tamamladım. 1993 yılında Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldum. 1995 yılında Konya Emirgazi ilçesine Kimya Öğretmeni olarak atandım. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans çalışmasına başladım. Halen Havza Endüstri Meslek Lisesi ve Teknik Lise'de Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktayım.