

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahar KARADENİZ

**SÜLFONİLİK ASİT GRUBU İÇEREN PRİMER AMİN VE ANTRAKİNON
BİLEŞİKLERİNİN KONDENSASYONU, Fe(III), Co(II), Cr(III)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFONİLİK ASİT GRUBU İÇEREN PRİMER AMİN VE ANTRAKİNON
BİLEŞİKLERİNİN KONDENSASYONU, Fe(III), Co(II), Cr(III)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**Bahar KARADENİZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez 15/04/2010 Tarihinde Aşağıdaki Juri Üyeleri Tarafından Oybirliği/
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Yrd.Doç.Dr.Emel YILDIZ
Danışman

.....
Prof. Dr. Selahattin SERİN
Üye

.....
Yrd. Doç.Dr. Faruk KARADAĞ
Üye

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof.Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Tarafından
Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2009YL35

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SÜLFONİLİK ASİT GRUBU İÇEREN PRİMER AMİN VE ANTRAKİNON
BİLEŞİKLERİNİN KONDENSASYONU,
Fe(III), Cr(III), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.**

Bahar KARADENİZ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Yrd.Doç Dr. Emel YILDIZ

Yıl : 2010, Sayfa : 73

Jüri : Yrd.Doç.Dr. Emel YILDIZ

Prof. Dr. Selahattin SERİN

Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

1-amino, 4-bromo, 2-metil antrakınon bileşiğinden çıkılarak, 2-amino-benzosülfonilik asit ve anilin p-vinil sülfonilik asit gibi primer aminler ile s-triazin varlığında amin kenetleme ve diazo bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ligandların Co(II), Fe(III), Cr(III) ile metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-görünür, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, AAS, manyetik duyarlılık ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır. Fotokromik özellikleri incelenmiştir. Metal komplekslerin UV ışığına maruz kaldığında ligandlara kıyasla fotokromizm, daha az duyarlı olduğu bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: antrakınon, triazin, metal kompleks, fotokromizm.

ABSTRACT

MSc THESIS

CONDENSATION of PRIMARY AMINE INCLUDING SULFONILIC ACID GROUP AND ANTHRAQUINONE COMPOUNDS, SYNTHESIS of Fe (III), Cr (III), Co (II) COMPLEXES AND INVESTIGATION of THEIR PHOTOCHROMIC PROPERTIES
--

Bahar KARADENİZ

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA**

Adviser : Asst. Prof. Dr. Emel YILDIZ
Year : 2010, Pages : 73
Jury : Asst. Prof. Dr. Emel YILDIZ
Prof. Dr. Selahattin Serin
Asst. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

Coupling and diazo compounds were synthesized by using 1-amino-4-bromo-2-methyl anthraquinone and the primer amines components such as 2-amino benzene sulfonilic acid and aniline p-vinyl sulfonilic acid in presences of s-triazine ring. The metal complexes of the synthesized ligands were achieved with Co(II), Fe(III), Cr(III) metal salts. The characterizations of all the synthesized compounds were determined by using UV-visible, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, AAS, magnetic susceptibility and elemental analysis techniques. Their photochromic properties have been investigated and the synthesized complexes when exposed to UV light are less sensitive than their ligands in terms of photochromism.

Keywords: anthraquinone, triazine, metal complex, photochromism.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını esirgemeyen ve beni yönlendiren Danışman Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım boyunca desteğini gördüğüm, Sayın Arş. Gör. Dr. Cahit DEMETGÜL, Arş. Gör. Burak AY, Arş. Gör. Oğuz Yunus SARIBIYIK, Anıl DELİKANLI, Songül SERTEKİN, Gözde YAĞ ve diğer tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Uzm. Ertuğrul ÇANAKÇI'ya yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca maddi desteklerinden dolayı Ç.Ü Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Yüksek lisans hayatım boyunca, her an yanımda olan, manevi desteğini benden hiç esirgemeyen arkadaşım Tuğba ÇETİNKOL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince beni motive eden, yardımlarını benden esirgemeyen aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boya ve Boyarmaddeler	1
1.1.1. Azo Boyarmaddeler.....	2
1.1.2. Azo Boyarmaddelerinin Sentez Yöntemleri.....	3
1.1.2.1. Diazolama Tepkimeleri.....	3
1.1.2.2. Kenetleme Tepkimeleri.....	4
1.1.3. Boyarmaddelerin Metal Kompleksleri.....	7
1.2. Antrakinon Bileşikleri.....	7
1.3. Kenetleme Reaksiyonlarında Kullanılan Aromatik Primer Aminler.....	8
1.3.1. Anilin ve sübstitüe anilin bileşikleri.....	8
1.4. s-Triazinler.....	9
1.5. Metal Kompleks Boyarmaddelerin Genel Özellikleri.....	10
1.6. Kromizm.....	11

1.6.1. Kirokromizm ve Diastereoseçici Fotokromizm (Diastereofotokromizm).....	11
1.6.2. Fotokromizm.....	12
1.6.2.1. Tek-foton ve Çift-foton Sistemleri.....	13
1.6.2.2. Yasaklı Fotokromizm.....	15
1.6.2.3. Çift Yollu Fotokromizm.....	16
1.7. Organik Fotokromik Bileşikler.....	17
1.8. Uygulama Alanları.....	19
1.8.1. Genel Uygulamalar.....	19
1.8.2. Aktinometre.....	19
1.8.3. Optik Güç Sınırlayıcı Sübstratlar.....	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
3. MATERYAL VE METOD.....	29
3.1. Materyal.....	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	29
3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	30
3.2. Metod.....	30
3.2.1. Ligand Sentezleri.....	30
3.2.1.1. 2-amino-(benzosülfonilik asit)-4,6-dikloro-s-triazin Sentezi (a).....	30
3.2.1.2. Anilin p-vinil sülfonilik asit-4,6-dikloro s-triazin Sentezi (b).....	31
3.2.1.3. 4-bromo-azo-(2'-N-(4'',6''-dikloro s-triazin) -3'-benzen sülfonilik asit)-2-metil antrakınon Sentezi (1a).....	32
3.2.1.4. 4-bromo-azo-(2'-N-(4'',6''-dikloro s-triazin) benzen-5'-(β -sülfatoetilsülfonil))-2-metil antrakınon Sentezi (1b).....	33
3.3. Metal Kompleks Sentezleri	35
3.3.1. 1a-Co Sentezi.....	35

3.3.2. 1a-Fe Sentezi	36
3.3.3. 1a-Cr Sentezi.....	37
3.3.4. 1b-Co Sentezi.....	38
3.3.5. 1b-Fe Sentezi.....	38
3.3.6. 1b-Cr Sentezi.....	39
3.4. Fotokromik Etkinin İncelenmesi.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1. Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi.....	41
4.2. FT-Infrared Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	42
4.3. U.V. Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	43
4.4. Bileşiklerin NMR Değerlendirilmesi	44
4.4.1. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	44
4.4.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹³ C-NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	45
4.6. Fotokromik Özelliklerin İncelenmesi.....	47
4.6.1. 1a Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri.....	47
4.6.2. 1b Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri.....	48
4.6.3. 1a-Co Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri.....	49
4.6.4. 1a-Fe Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri	50
4.6.5. 1a -Cr Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri	51
4.6.6. 1b-Co Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri.....	52
4.6.7. 1b-Fe Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri.....	53
4.6.8. 1b-Cr Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri.....	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61
EKLER.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Fonksiyonel grupların antrakininonun absorpsiyon bandına etkisi.....	8
Çizelge 4.1.	Ligandların ve Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri.....	41
Çizelge 4.2.	Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrum Değerleri.....	43
Çizelge 4.3.	Sentezlenen Bileşiklerin UV Spektrum Değerleri.....	44
Çizelge 4.4.	Ligandların NMR Sonuçları.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Cibacron Brilliant Red B.....	1
Şekil 1.2.	Diazolama tepkimesi.....	3
Şekil 1.3.	pH Etkisi.....	5
Şekil 1.4.	1-fenil-3-metil-pirazol-5-on'un Tautomerleri ve Konjuge Bazları.....	5
Şekil 1.5.	2-naftol'ün Diazonyum Tuzu ile Kenetlenme Tepkimesi.....	6
Şekil 1.6.	Antrakininonun türevi.....	7
Şekil 1.7.	Anilin ve süstitüe anilin bileşikleri.....	9
Şekil 1.8.	s-Triazin yapısı.....	10
Şekil 1.9.	Kovalent bağı, Koordinat bağı.....	10
Şekil 1.10	Kiral fotokromik özellik gösteren bir yapı.....	11
Şekil 1.11	Fotokromizm sonucu oluşan iki farklı yapının absorpsiyon spektrumları.....	12
Şekil 1.12	İki fotonun absorplanması ile ilgili diyagram.....	14
Şekil 1.13	Ara basamaklı iki-foton fotokromik reaksiyonu	15
Şekil 1.14	Yasaklı fotokromizm sergileyen bir bileşik.....	16
Şekil 1.15	Çift yöllü Fotokromizm sergileyen bir bileşik	17
Şekil 1.16	Azo bileşikleri	17
Şekil 1.17	Aromatik Bileşikler.....	18
Şekil 1.18	Aniler ve Yakın Bileşikler	18
Şekil 1.19	Polisiklik Kinonlar.....	18
Şekil 1.20	Bir fotonun farklı uyarılma halleri.....	20
Şekil 2.1.	Reaktif blue sentezi.....	21
Şekil 2.2.	Amino-antrakininon türevlerinin Pd komplekslerinin sentezi.....	22
Şekil 2.3.	N,N dietil bütül amin içeren antrakininon boyarmadde.....	23
Şekil 2.4.	Ftalosiyanın antrakininon boyarmadde sentezi.....	23

Şekil 2.5.	7-hidroksi-o,o'-dihidroksi azo boyaların ve metal komplekslerinin yapısı.....	24
Şekil 2.6.	1-fenil-3-metil-5-pirazolan türevi azo boyalarının sentezi	24
Şekil 2.7.	5 –fenil-3-siyanoformazon türevi azo boyalarının sentezi.....	25
Şekil 2.8.	Azo grup içeren metal kompleks sentezi	25
Şekil 2.9.	Sentezlenen azo bileşikler için genel kenetleme reaksiyonu	25
Şekil 2.10	Alizarin ve Alizarin sülfonik asit sodyum tuzu Ru(III) metal kompleksi	26
Şekil 2.11	BFCP kopolimerinin UV ışınlanması esnasındaki UV-Vis absorpsiyon Spektrumu.....	26
Şekil 2.12	(PMC) ₃ Ni ²⁺ bileşiğinin 254 ve 600 nm'deki UV ışınlamasına ait absorpsiyon değişimleri.....	27
Şekil 3.1.	Ara Ürün a'nın Sentezi	31
Şekil 3.2.	Ara Ürün b'nin Sentezi	31
Şekil 3.3.	Diazolama Reaksiyonu	33
Şekil 3.4.	1a Bileşiğinin Sentezi).....	33
Şekil 3.5.	Diazolama Reaksiyonu	34
Şekil 3.6.	1b Bileşiğinin Sentezi	34
Şekil 3.7.	1a-Co Kompleksi.....	35
Şekil 3.8.	1a-Fe Kompleksi Yapısı.....	36
Şekil 3.9.	1a-Cr Kompleksi.....	37
Şekil 3.10	1b-Co Kompleksi.....	38
Şekil 3.11	1b-Fe Kompleksi.....	39
Şekil 3.12	1b-Cr Kompleksi.....	40
Şekil 4.1.	1a bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi.....	47
Şekil 4.2.	1b bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi.....	48
Şekil 4.3.	1a-Co bileşiğinin UV Spektrumu	49
Şekil 4.4.	1a-Fe bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi.....	50
Şekil 4.5.	1a-Fe bileşiğinin UV Spektrumu.....	50
Şekil 4.6.	1a-Cr bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi.....	51
Şekil 4.7.	1b-Co bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi.....	52

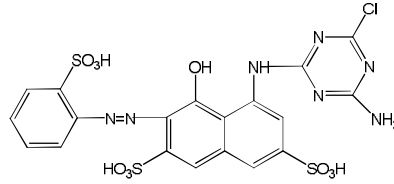
Şekil 4.8.	1b-Fe bileşiminin dalga boyu ve absorbans değişimi.....	53
Şekil 4.9.	1b-Cr bileşiminin dalga boyu ve absorbans değişimi.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

a	:	2-amino-(benzosülfonilik asit)-4,6-dikloro-s-triazin
b	:	Anilin p-vinil sülfonilik asit-4,6-dikloro s-triazin
1a	:	4-bromo-azo-(2'-N-(4'',6''-dikloro s-triazin)-3'-benzen sülfonilik asit)-2-metil antrakinon
1b	:	4-bromo-azo-(2'-N-(4'',6''-dikloro s-triazin) benzen-5'-(β-sülfatoetil sülfonil))-2-metil antrakinon
UV	:	Ultraviyole Visible
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DMSO-d ⁶	:	Dötero-dimetilsülfoksit
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	:	Proton nükleer magnetik rezonans Spektroskopisi
g	:	Gram
L	:	Litre
ml	:	Mililitre
°C	:	Santigrat derece
δ	:	Kimyasal kayma
ppm	:	Milyonda bir birim
MK	:	Mol Kütlesi

1. GİRİŞ

İlk azo boya; 1858 yılında Peter Griess tarafından sentezlenen p-amino benzendir (anilin sarısı). 1915'te metal kompleks boyalar piyasaya çıkarılmış (Neolan boyalar, Ciba), 1928'de Dandridge tarafından pigment mavisi bulunmuştur. 1956 yılında ICI firması tarafından ilk reaktif boya piyasaya çıkarılmıştır. İlk örneklerinden biri Cibacron Brilliant Red B'dir (Şekil 1.1) (Yaşar ve ark., 1988).



Şekil 1.1. Cibacron Brillant Red B (Yaşar ve ark., 1988)

1867 yılında Fritzche, güneş ışığı altında tetracen'in turuncu renkli çözeltisinin beyazlamasını ve karanlıkta rengin değişimini yazdıktan sonra, Meer katı fazda dinitroetan'ın potasyum tuzunun karanlıkta sarı, gün ışığında kırmızı renkli olduğunu bulmuştur. Böylece fotokromik özellik gösteren bileşikler hakkındaki çalışmalara ilgi artmıştır.

1.1. Boya ve Boyarmadde

Boya cisimlerin yüzeyinin dış etkilerden korunması ya da cisme güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelerdir. Boyanan cismin yüzeyi kalın bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem boyama değil aslında örtmedir. Boyalar uygulandıkları yüzeyde görünüm dışında hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden ayrılırlar. Boyarmadde ise bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleriyle afinitesi olan, renk verici maddelerdir. Boyar maddeler kimyasal bileşiklerdir ve birlikte muamele edildikleri cisme renklilik kazandırır.

Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Cisim ile boyarmadde devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler.

Genellikle boyar madde, cismin yüzeyi ile kimyasal ve fizikokimyasal bir ilişkiyle birleşir. Boyanın yüzey üzerine herhangi bir fiziksel etki uygulandığında yüzey başlangıçtaki halini alamaz.

Yukarıda da açıklandığı gibi boya ve boyarmadde aynı kavramlar olmayıp aralarındaki tek benzerlik ikisinin de renklendirici maddeler olmasıdır. Boyanın yüzeyi bir katman ile kaplanması söz konusu iken boyarmaddenin yüzeyle bağ yapması bu iki kavramı bu yönden ayırmaktadır.

1.1.1. Azo Boyarmaddeler

Günümüzde endüstride kullanılan boyarmaddelerin %80'inde azo grubu bulunmaktadır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyarmaddelerin yapısında bulunan azo grubu, sp^2 melezleşmesi yapmış karbon atomları arasında köprü görevi ile konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor grup görevi de görür. Azo grubu $-N=N-$ içeren bileşikler, içerdikleri azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grubunun yan taraflarına çeşitli aromatik grupların girmesiyle veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renklerin oluşması sağlanabilir.

Azo boyarmaddeleri, azot atomları arasındaki çift bağ ve azot atomu üzerindeki elektron çiftleri nedeniyle geometrik izomeri göstererek cis- ve trans-izomerlerine sahip olurlar. Azo bileşiklerindeki azot atomları genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan, 1995).

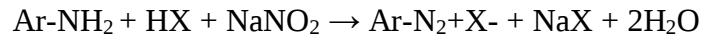
Birçok azo bileşiğinde temel kromojen yapı azobenzendir. Sübstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasındaki fenilazo grubunun sübstitüent etkisi, sübstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de mezomerik etkiyle elektron çeken bir sübstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Zollinger, 1995).

1.1.2.Azo Boyarmaddelerinin Sentez Yöntemleri

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolanın aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilir. Bu kesimde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

1.1.2.1. Diazolama tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinin oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5⁰C'de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur (Şekil 1.2).



(X= Cl, Br, NO₃, HSO₄ gibi)

Şekil 1.2. Diazolama tepkimesi

Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır. Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Huges tarafından 1958 yılında aydınlatılmıştır.

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum katyonu (NO⁺) oluşur.

Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y⁻ gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile

tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protone nitröz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazottrioksiti (nitröz asit anhidriti) oluşturur.

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Zayıf bazik aminlerden 2-, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltisine derişik H_2SO_4 içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir (Hodgson ve Walker, 1933).

N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemler vardır. Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers boyarmaddelere ilginin çok artmasına karşın, bu konuda çok az sistematik bilgi vardır. Weaver ve Shuttword (1982) ve Butler (1975) heterosiklik diazo bileşikleri ile ilgili çalışmaları özetlemişlerdir. Ancak, burada diazolama yöntemleri ve verime ilişkin bilgiler yer almamaktadır.

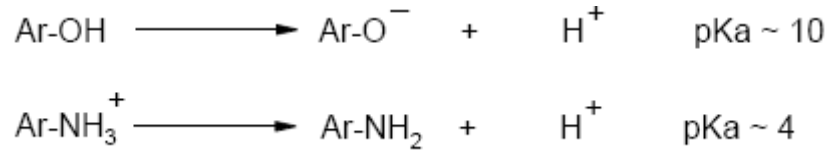
6 üyeli N-heterosiklik birincil aminlerden, 3-aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbosiklik aromatik aminler gibi davranmaktadır. Buna karşın 2- ve 4-aminopiridinler, sulu mineral asitleri içinde daha zor diazolanmakta ve karşılık gelen hidroksi ya da halojen türevlerini de oluşturmaktadır. Diazonyum tuzu çözeltilerinin pH'ı hızla 10-11'e getirildiğinde ise kararlı alkali diazotatlar oluşmaktadır (Butler, 1975).

1.1.2.2. Kenetleme tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$ gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar.

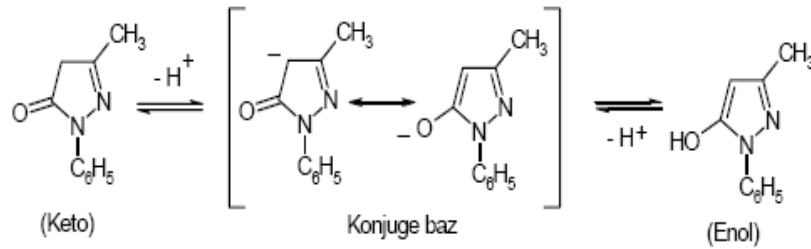
Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak,

nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH'sına bağlıdır (Şekil 1.3.)



Şekil 1.3. pH Etkisi

Aromatik aminler ve fenollerden başka, asetoasetanilidler, 3-metil-1-fenil-pirazolon türevleri, 4-hidroksikumarin, 2-hidroksi-p-naftokinon gibi enollerde kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır. Ancak, bugün keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yer değiştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir (Şekil 1.4) (Zollinger, 1991).

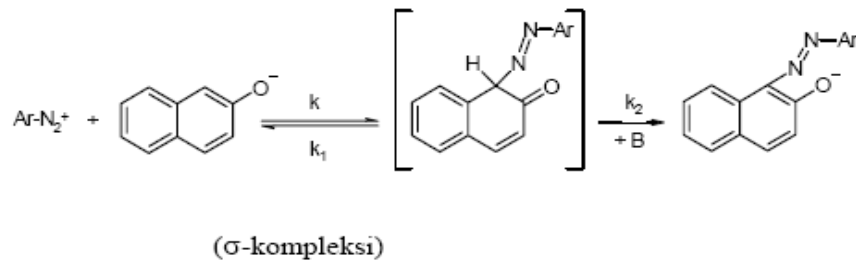


Şekil 1.4. 1-fenil-3-metil-pirazol-5-on'un Tautomerleri ve Konjuge Bazları

Diazo ve kenetlenme bileşiklerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Zollinger, 1991).

Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. Genel olarak bu yer değiştirmeler S_N2 mekanizmaları olarak adlandırılır. İlk basamakta elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün olarak bir σ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur.

Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından 1955 yılında doğrulanmıştır. Aşağıdaki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. 2-naftol'ün Diazonyum Tuzu ile Kenetlenme Tepkimesi

Sistemdeki tüm proton alıcılar baz olarak etkiyebilir ve hız belirleyen proton transferini etkilerler. Baz eklenmesi tepkime hızını etkilemektedir. Bu yüzden kenetlenme tepkimesi tipik genel baz katalizli (OH^- iyonu katalizli) tepkimedir. Ortamın pH'sını değiştirmeksizin baz eklenmesi ön dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının karışımının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir (Kishimoto, 1975). Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetleme konumunu etkilemektedir (Freemann, 1986).

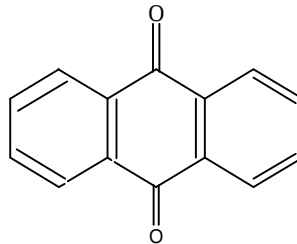
1.1.3. Boyarmaddelerin Metal Kompleksleri

Boyarmadde-metal komplekslerinde metal atomu boyarmadde molekülünden gelen iki donör grup tarafından sıkıca tutulur ve buna şelatlaşma denir. Bu mekanizma, azo boyarmaddeleriyle kompleks oluşmasını göstermek için de kullanılır.

Azo grubuna göre orto konumdaki bir tek hidroksil grubu, krom atomunu azo boyarmaddesi ile kararlı yapıda tutmak için yeterli değildir (Güner, 1984). Kompleks azo boyarmaddelerinin meydana gelebilmesi için molekülün azo grubuna göre o,o'-konumlarında iki hidroksil veya bir hidroksil, bir karboksil veya bir hidroksil, bir amino grubu içermesi şarttır.

1.2. Antrakinon Bileşikleri

Antrokinon, karbonil boyarmaddelerin temel yapısına sahip olan hafif sarı renkli bileşiktir. Absorbsiyon bandı 327 nm iken, çok basit -OH, -NH₂, NR₂ gibi elektron donör grupların antrakinon bileşiğine bağlanması ile absorbsiyon görünür alana kayar.



Şekil 1.6. Antrakinonun türevi

Çizelge 1.1. Fonksiyonel grupların antrakininonun absorpsiyon bandına etkisi

Substituent	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
1-hidroksi	405
1-amino	465
1-metilamino	508
1-hidroksi,4-amino	520
1,5-amino	480
1,4,5,8 tetraamino	610
1,4-diamino	620

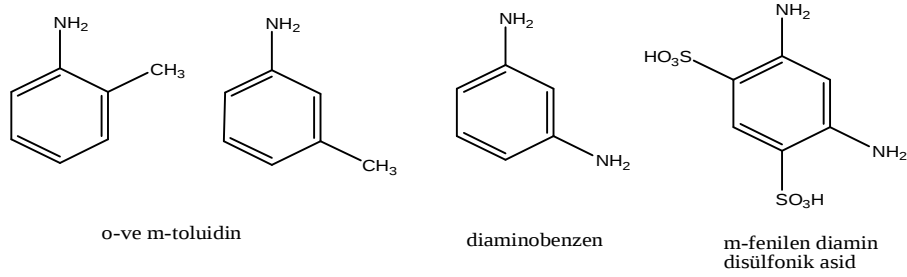
Bu süstituentlerin yerleri yalnız absorpsiyon bandına değil diğer özelliklere de etki eder. Örneğin, karbonil grubu ile süstituent arasında H-bağı oluşumundan dolayı, absorpsiyon boyarmaddelerinde süblimasyona dayanıklılık, substrata karşı affinite, ışık haslığı küpe boyar maddelerinde ise küpeleme özellikleri belirlenir. Antrakininon türevlerinin β -yerinde hidroksil ve amino içererek H- bağı oluşturanları , α -yerinde süstitüsyon yapanlardan daha dayanıklıdır; güç süblimleşirler. Diğer taraftan molekül içi H-bağları karbonil grubunun asitliğini azaltır. Bu genellikle yıkama ve ışık haslıkları bakımından bir avantajdır.

1.3. Kenetleme Reaksiyonlarında Kullanılan Aromatik Primer Aminler

Aromatik halkada amin ve daimin substitüentleri ile birlikte diğer süstitüentleri de içeren bileşikler kenetleme bileşeni olarak kullanılırlar. Kenetleme reaksiyonlarında kullanılan aromatik primer aminlerden birisi anilin ve anilin bileşikleridir.

1.3.1. Anilin ve süstitüe anilin bileşikleri

Kenetleme işlemi için ve molekülde CH_3 -, Cl -, NO_2 -, $-\text{OCH}_3$, OC_2H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ -, $-\text{OH}$ ve $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi süstitüentleri taşıyan anilin türevleri kullanılmaktadır.



Şekil 1.7. Anilin ve süstitüe anilin bileşikleri

1.4. s-Triazin Bileşikler

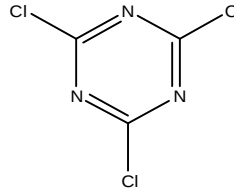
Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalar içerir, bunun için organik ve inorganik kimya alanında yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir bölümü heterosiklik bileşiklerle ilgili olanlar teşkil eder. Heterosiklik bileşiklerde oksijen, azot ve kükürt gibi hetero atomlardan biri veya birkaçı halkadaki karbonla ile yer değiştirmiş olarak bulunur. s-Triazinler de bu gruba dahildir (Fessenden 1990). Bu halka sistemi sentetik rezinlerin, ilaçların ve boya kompleksleri gibi birçok maddenin yapısında bulunduğu için endüstriyel öneme sahiptir. Yapısındaki klor atomlarının kontrollü şartlarda kolay süstitüye olması, özellikle son yıllarda araştırmacıları triazin konusunda çalışma yapmaya yöneltmiştir (Kirk-Othmer 1965).

Triazin temelli oligomerler optik, elektrik ve optoelektronik özellikleri ile materyal bilminde farklı uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Triazinin türevleri tekstilde sıkça kullanılmaktadır. Bu alanda hem kırışıklığı öneleyici madde hem de reaktif boyarmadde olarak farklı kullanımlara sahip triazin türevleri vardır.

Triazin bileşiğinin yapısındaki klorların sıcaklıkla değişen farklı reaktiviteleri, uygun koşullarda farklı gruplara süstitüye olabilmeleri nedeni ile ilgileri üzerine toplamıştır.

s-Triazinler, bir benzen halkasındaki üç karbonla N atomunun yer değiştirmesi sonucu oluşan molekülün adlandırılmasıyla ortaya çıkmıştır.



Şekil 1.8. s-Triazin yapısı

s-Triazinlere, aromatik halka numaralandırılması göz önüne alındığında 1,3,5-triazinde denir. Çok sık karşımıza çıkan siyanürik klorür olarak adlandırılmasının sebebi ise, maddenin siyanürik asitten yola çıkılarak elde edilmesidir.

1.5. Metal Kompleks Boyarmaddeler

Protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılırlar. Boyarmadde firmaları içerikleri bakımından krom, kobalt gibi bazı metal iyonlarla kompleksleşmeye elverişli olan bileşikleri 130°C’de uygun pH’larda metal tuzu çözeltileriyle ısıtarak piyasaya premetalize boyarmaddeler sunarlar. Hazır kompleksler sayesinde hem boyama işlemi basitleşmiş hem de kromlama esnasında yünün kromat iyonları tarafından tahrip olması önlenmiş olur.

Bu boyarmaddeler iki grupta incelenirler (Özcan, 1984).

1. Asidik ortamda boyayan 1:1’lik metal-kompleks boyarmaddeler
2. Nötral ortamda boyayan 1:2’lik metal-kompleks boyarmaddeler.

Metal-kompleks boyarmaddelerde boyarmadde molekülü ile metal iyon arasında koordine kovalent bağları vardır. Bu bağın oluşması için azot, oksijen gibi dış orbitallerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomlar bu elektron çiftini diğer atomlarla ortaklaşa kullanırlar (Şekil 1.9). Birçok organometalik komplekslerde bu tip bağlara rastlanmaktadır.



Şekil 1.9. (a) kovalent bağ (b) koordinat bağ

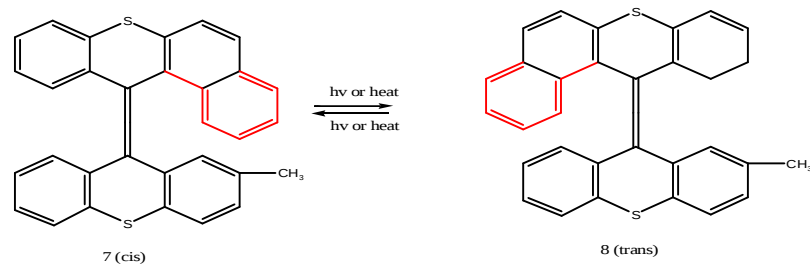
1.6. Kromizm

Kromizm belirli etkenlerle (sıcaklık, çözücü, pH vb.) renkte oluşan tersinir değişiktir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren bir çok madde kromiktir. Fototropizm, heliokromizm, piezokromizm, tribokromizm, iyonokromizm, asidikromizm, kirokromizm ve diastereoseçici fotokromizm (Diastereofotokromizm), halokromizm, solvatokromizm, halosolvatokromizm, termokromizm, elektrokromizm ve fotokromizm gibi literatürlerde birçok kromizm türü vardır. Bu çalışmamızda en önemli türleri hakkında geniş bir bilgi verilecektir (Organik Fotokromizm, 2001).

1.6.1. Kirokromizm ve Diastereofotokromizm

Kirokromizm, polarize ışığın etkisiyle bir fotokromik bileşiğin iki farklı kiral diastereomeri arasında bir düzlemde dönmesindeki tersinir değişiktir.

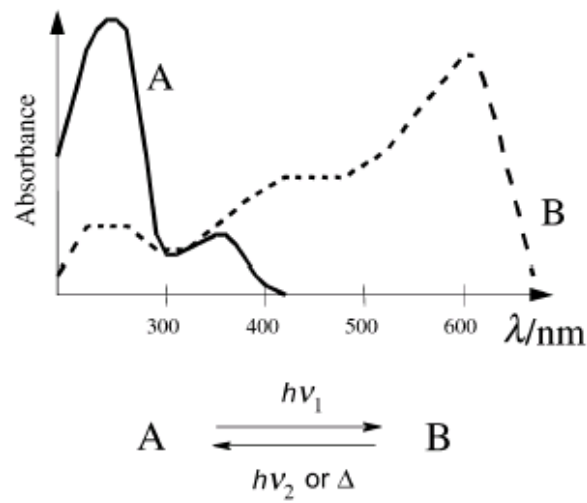
Diastereoseçici fotokromizm, iki diastereomer arasında absorpsiyon spektrumundaki ışığın neden olduğu tersinir değişiktir. Diastereomer ışık etkisinde kalarak kendine özgü dalga boylu ışık ile etkileşmesi sonucu seçilebilir (Organik Fotokromizm, 2001).



Şekil 1.10. Kiral fotokromik özellik gösteren bir yapı (Organik Fotokromizm, 2001).

1.6.2. Fotokromizm

Fotokromizm, bir kimyasal maddenin, en azından bir yöndeki dönüşümünün elektromanyetik ışımalı bir etkileşimle tetiklenmesi sonucunda soğurum izgesinin farklılaşması yoluyla, iki molaküler yapı arasında tersinebilir değişim göstermesidir (Geri tepkime, ısı ya da ışıl-kimyasal olabilir). Oluşan A ve B yapıları farklı absorpsiyon spektrumlarına sahiptirler (Organik Fotokromizm, 2001).



Şekil 1.11. Fotokromizm sonucu oluşan iki farklı yapının absorpsiyon spektrumları

Kararlı A formu ışıla uyarılmanın etkisi sonucu B formuna dönüşür. Ters reaksiyon, termal veya fotokimyasal olarak meydana gelir. En yaygın fotokromik moleküller renksiz veya soluk sarı renkli A yapısına ve kırmızı, mavi gibi renkli bir B yapısına sahiptir. Bu olay pozitif fotokromizm olarak adlandırılır. Bu sistemler unimolekülerdir. Bunlar foto halka katılma reaksiyonları içerirler. $\lambda_{\max}(A) > \lambda_{\max}(B)$ olduğunda fotokromizm negatif veya ters yöndedir.

Bazı kimyasal özellikler tersinir fotokromik reaksiyonların etkisi altında, değişken optik geçişlerin varlığında oluşur ve tersinir fiziksel bir görünüm içerirler. Örneğin optik hafızalar ve optik değişkenler, değişken elektriksel akım, membranlar arası iyon transferi vb. organik fotokromik bileşikler polimerik yapılar da içerebilirler.

İnsanlar güneş ışığı altında koyulaşan ve gözü zararlı ışınlara karşı koruyan, gölgede de (güneş ışığı etkisi kalkınca) normal, renksiz yapıya geri dönen fotokromik camlı gözlükleri günlük hayatlarında kullanmaktadırlar. İlk ticari camlar inorganik tuzlardan (özellikle gümüş) hazırlanmış cam lensler olmuştur. Son yıllarda organik fotokromik lensler dünya pazarlarında önemli bir paya sahip olmuştur.

Organik sentezler ve fiziksel metotlar (IR, NMR, X-Ray, UV, Alev Spektroskopisi)'ın gelişmesine paralel olarak Fotokromizm 1960'lı yıllarda gelişmiştir. Fotokromik camlar bu periyotta elde edilmiş ve ileriki araştırmalara ortam hazırlamıştır. Uygulama alanlarından fotokromik mikroimaj (resim) yöntemi (PCMI) oldukça ilgi çekmiştir. Bu yöntemde 1245 sayfalık kısmı azaltarak yaklaşık 6 cm²'lik alanda gösterme olanağı sağlıyor. Bu konuyla ilgili önemli bir kitap 1971 yılında yayımlanmıştır.

Katı fotokromik spiropiranlar veya çözeltileri (etanol, toluen, eter, keton, esterdeki) renksiz veya çok hafif renklidir. UV ışının etkisi altında renkli yapıya dönerler. Renkli çözeltiler ısıtılarak orijinal renklerine dönerler. Ne olursa olsun UV ışın etkisi kalkınca (görünür ışık altında) eski renklerine dönerler. Birkaç spiropiran molekülü negatif fotokromizm gösterir. Bu moleküller karanlıkta renklidirler ve UV ışığı etkisiyle renkleri kaybolur. Birçok spiropiran molekülü aynı zamanda termokromiktir ve renkli yapılarının spektrumu, fotokimyasal yöntemle oluşanların yapıları ile özdeşir.

1.6.2.1. Tek-foton ve Çift-foton Sistemleri

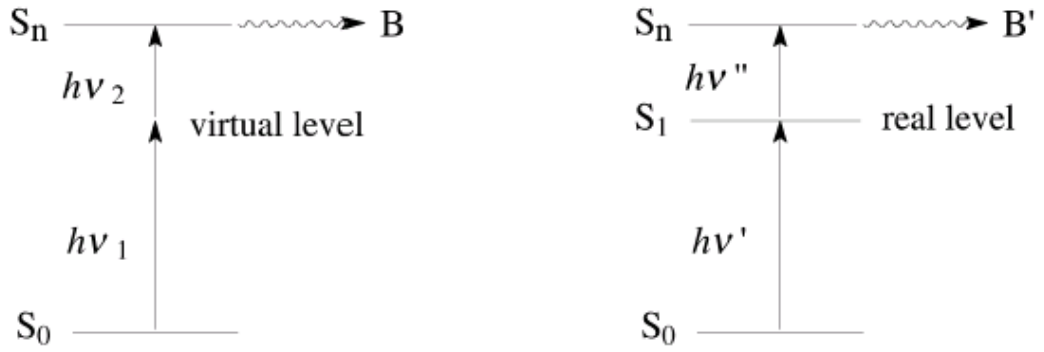
Fotokromik metotlar genellikle tek-foton mekanizması içerirler. B yapısı singlet (¹A*) veya triplet (³B*) hale uyarılmış yapıdır veya her iki halde de olabilir. B, foto ürün, aynı zamanda iki fotonun uyarılması ile bir üst uyarılmış hale dönebilir.

İki-foton fotokromiziminde son halin oluşumu için geçiş olasılığı, iki uyarılmış ışının E_{P(1)} ve E_{P(2)} foton yayımının sonucuna bağlıdır. Bu yüzden foton ışın yayan lazerlerde kullanılarak avantaj elde edilir. Bu oluşumlar piko saniye veya subpiko saniye mertebesindeir.

İki absorpsiyon yöntemi ayırt edilebilir.

* İki fotonun eşzamanlı absorpsiyonu, hayali olarak düşünülmüştür.

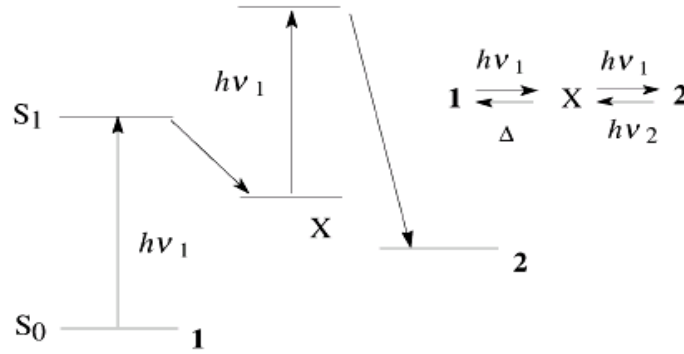
* İki fotonun ara basamakta absorplanmasında 2. fotonun absorplanması gerçek bir düzeyde gerçekleşir.



Eş zamanlı iki-fotonun absorplanması Ara basamaklı iki-fotonun absorplanması ile B' oluşur.
ile B oluşur.

Şekil 1.12. İki fotonun absorplanması ile ilgili diyagram (Organik Fotokromizm, 2001).

Uyarma yöntemi aynı zamanda bir ara kararlı ara ürün vasıtasıyla da ilerleyebilir, dinaftopiran türevinde olduğu gibi (1) Bisiklohekzen türevindeki (2) gibi izomerin bir ara ürün X (elde edilmemiş) üzerinden yürüdüğü bulunmuştur. Araştırmacılar 405 nm'li iki foton kullanmışlar ve quantum alanının $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ foton ışın yayımının karesiyle orantılı olduğunu gözlemlemişler. Tersinir reaksiyonun $2 \rightarrow 1$ 334 nm de ilerlediği bulunmuştur.

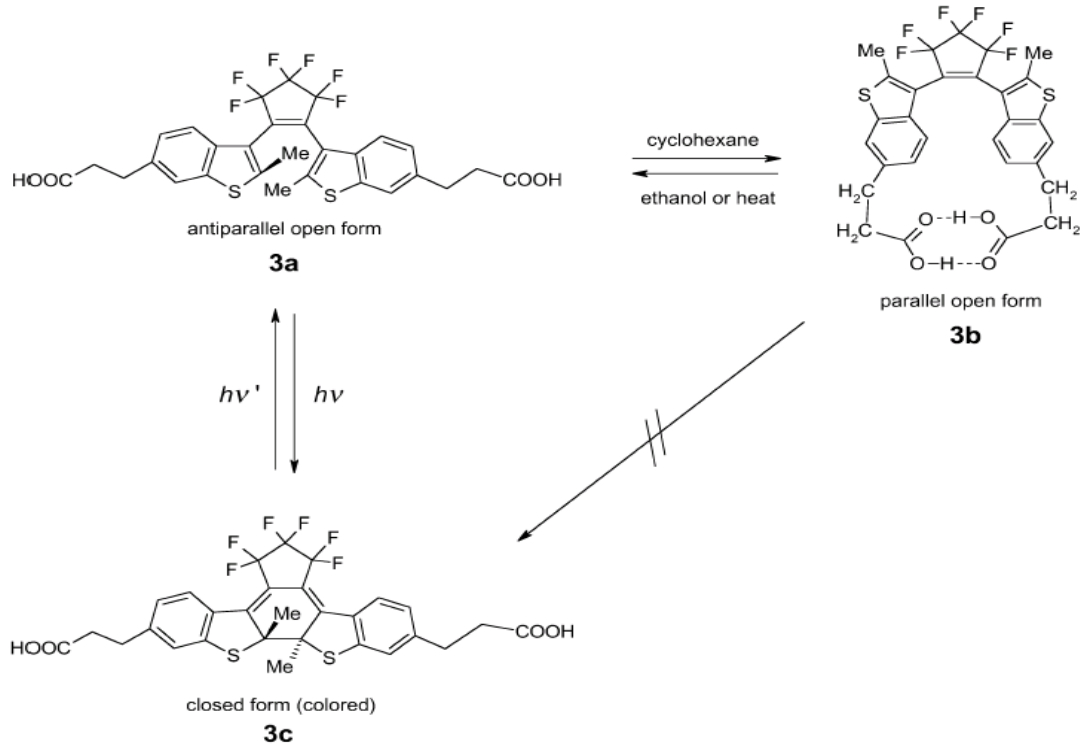


Şekil 1.13. Ara basamaklı iki-foton fotokromik reaksiyonu (Organik Fotokromizm, 2001).

1.6.2.2. Yasaklı Fotokromizm

Yasaklı fotokromizm, fotokromik sistemin bir veya iki yapısı (kimyasal veya elektrokimyasal olarak) fotokromik olmayan bir yapıya tersinir dönüşmesiyle oluşan fotokromizmin özel bir şeklidir. Fotokromik yöntem aşağıdakine benzer bir yol izler. Bağların açılması veya kapanması, dış bir etkenden kaynaklanıyor olabilir. Örneğin, protonlanma, yükseltgenme, indirgenme, çözünme veya sıcaklık. Yasaklı fotokromizm aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

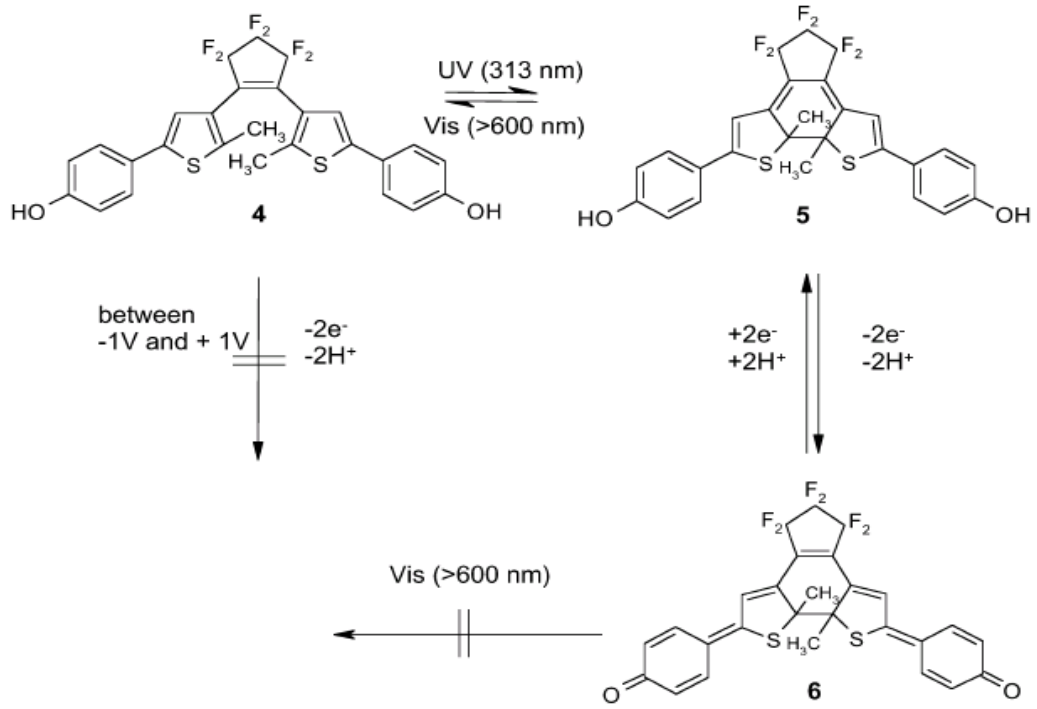
Diariletenin 3 farklı halkalaşmasını 3a'nın yalnızca etanoldeki antiparalel formunda oluşur. Halkalaşma tamamen sikloheksan veya decalin içinde görünür ve paralel form H-bağı oluşumu ile korunmuştur. Isıtmak (100 °C) veya Et-OH eklemek moleküller arası H-bağlarını bozar ve $h\nu$ ışınımı ile 3a ve 3b yapıları arasında fotokromik reaksiyon oluşmasına izin verir.



Şekil 1.14. Yasaklı fotokromizm sergileyen bir bileşik

1.6.2.3. Çift Yönlü Fotokromizm

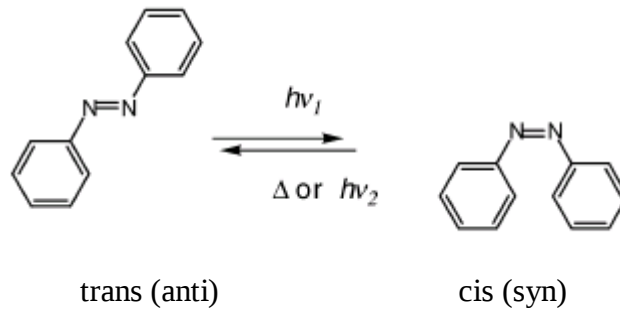
Çift yönlü fotokromizm, iki farklı dış etkinin alternatifsel başlattığı kompleks sistemlerinde oluşur (ışık ve elektrik akımı gibi). Böylece, fotokromizm ve elektrokromizm ortak olarak yapıyı değiştirir. Aşağıdaki substratlar bir çift yönlü opto elektroniksel moleküler değişim aletleri için uygun olarak önerilmiştir. Yapılar az bir miktar 4, 5 ve 6 yapılarına tersinir dönüşebilir. Bu yapılar termal olarak kararlıdır ve birbirinden farklı absorpsiyon spektrumları sergilerler.



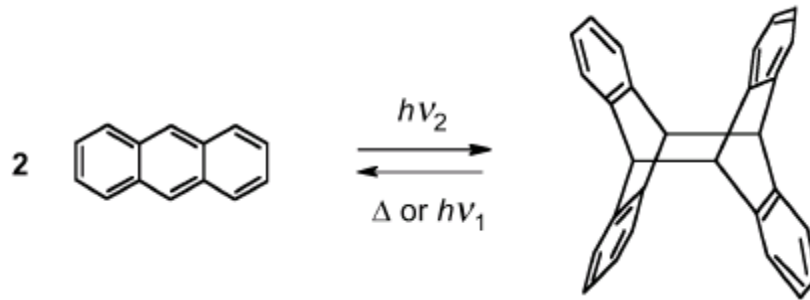
Şekil 1.15. Çift yönlü Fotokromizm sergileyen bir bileşik

1.7. Organik Fotokromik Bileşikler

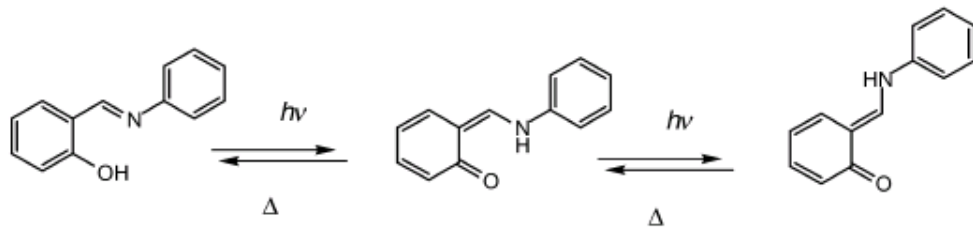
Bazı azo bileşikleri, aromatik ve polisiklik bileşikler, organik fotokromik bileşiklere örnek olarak gösterilebilirler.



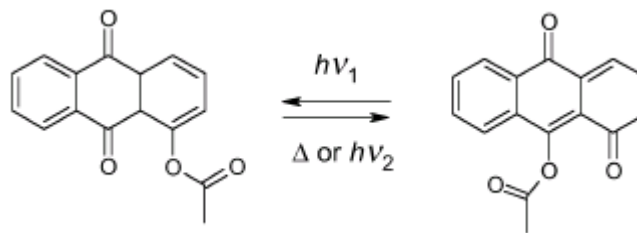
Şekil 1.16. Azo bileşikleri



Şekil 1.17. Aromatik Bileşikler (Organik Fotokromizm, 2001).



Şekil 1.18. Aniler ve Yakın Bileşikler (Organik Fotokromizm, 2001).



Şekil 1.19. Polisiklik Kinonlar (Periariloksikinonlar) (Organik Fotokromizm, 2001).

1.8. Uygulama Alanları

1.8.1. Genel Uygulamalar

Fotokromizmin genel uygulamaları iki kategoriye ayrılabilir. İlk kategoride absorpsiyon ve emisyon spektrumların değişmesiyle yakından ilgilidir. Örneğin değişken geçişli optik materyaller, optik bilgi depolama, simulasyon aletlerinde, kozmetikte kullanım alanları bulurlar.

Diğer kategoride diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerin değişmesi ile yakından ilgilidir. Örneğin kırılma göstergeler, dielektrik sabiti, elektrik iletkenliği, faz geçişleri, çözünürlük, viskozite ve arayüzey geçirgenliği gibi.

Fotokromizm sergileyen boyarmaddeler, göz lensleri için kullanılan polimer bileşiklerin yapısı, güvenlik sistemleri, kartuş boyası, veri depolama tercihi boya sistemleri, silinebilir kompakt diskler, kamuflaj ve sahte imza belirlenmesinde kullanılan boyaların üretiminde kullanılır (Bamfield, 2001; Irie, 2000).

1.8.2. Aktinometre

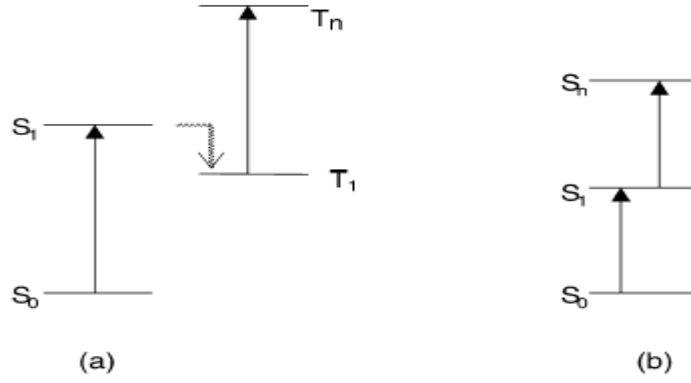
Bir aktinometre, fotonların numarasını bir zaman biriminde belirlemek için kullanılan kimyasal bir sistem veya bir fiziksel alettir (Organik Fotokromizm, 2001).

Kimyasal aktinometre çözelti içerisinde fiziksel aktinometreye göre daha avantajlıdır. Fotokromik aktinometreler yeniden kullanım özelliğine sahiptir.

1.8.3. Optik Güç Sınırlayıcı Sübstratlar

Optik güç sınırlayıcı sübstratlar insan gözlerini veya optiksel duyarlı sensörleri ışığın yoğun şiddetteki zararlı etkisinden korumak için kullanıldı. İdeal bir koruyucu, bir lazer ışığına maruz kaldığında aniden ışık geçirmez bir yapıya döner ve ışık etkisi kesilince tekrar eski saydam yapıya geri döner. Bu özelliği sergileyen bileşikler fullerenler, indantronlar, porpyrinler, karışık metal alaşımları ve ftalosiyanınlerdir.

Bu olağanüstü olay, moleküldeki bir fotonun ışık enerjisini absorplamasıyla temel halden uyarılmış hale geçmesi sonucu oluşur. Absorplanan foton temel hale göre daha kararsızdır.



Şekil 1.20. Bir fotonun farklı uyarılma halleri (Organik Fotokromizm, 2001).

Bu uyarılmış hal T_{1(a)} veya S_{1(b)} halde olabilir. Bu şartlar altında,

$$\int \epsilon(V)_{T1} \rightarrow dv \gg \int \epsilon(V)_{S0 \rightarrow S1} dv \quad (a)$$

veya

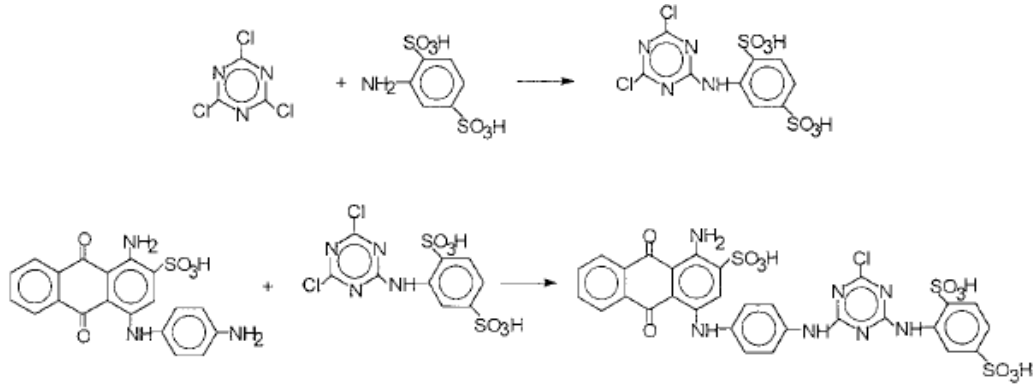
$$\int \epsilon(V)_{S1 \rightarrow Sn} dv \gg \int \epsilon(V)_{S0 \rightarrow S1} dv \quad (b)$$

eşitlikleri geçerlidir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

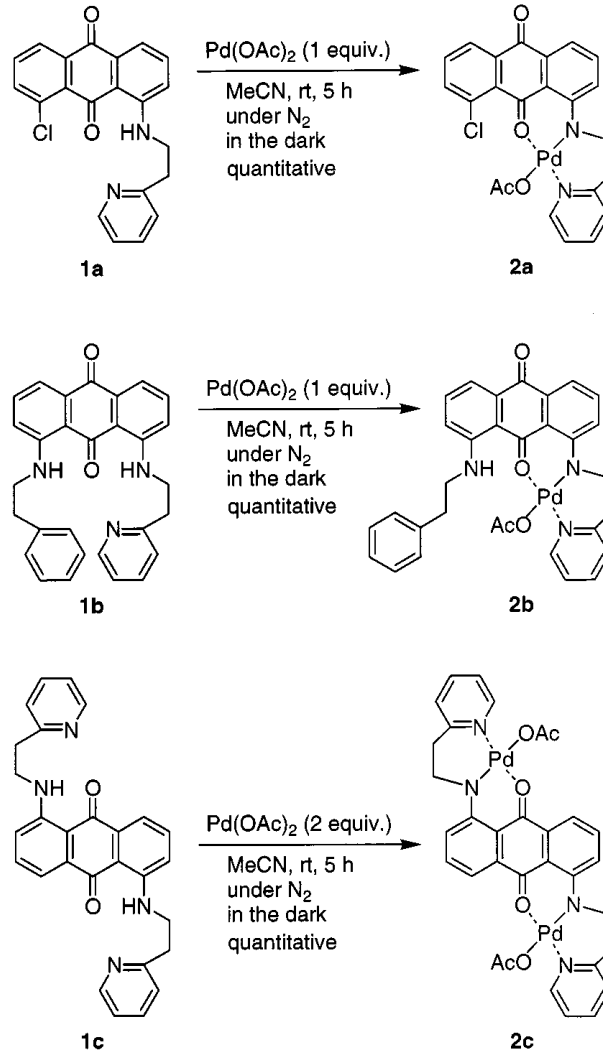
2.1. Antrakinon Bileşikleri

Koprivanac ve ark. (1999), Antrakinonun reaktif boyası olan reaktif blue sentezini iki farklı yöntem kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bileşiği belirleyebilmek için TLC kullanmışlardır ve kullandıkları 12 tane farklı yürütücü karışımından en uygununun, kloroform:izopropanol:amonyum hidroksit (2:4:1) olduğunu belirlemişlerdir.



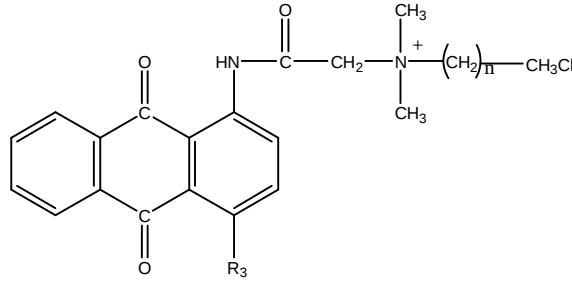
Şekil 2.1. Reaktif blue sentezi

Moriuchi ve ark. (2000), Ligand olarak 1,8-dikloroantrakinondan başlayarak 1-kloro-8-[2-(2-pridil)etilamino]-9,10-antrakinon, 1-(2-feniletılamino)-8-[2-(2-pridil)etilamino]-9,10-antrakinon, 1,5-Bis[2-(2-pridil)etilamino]9,10 antrakinonu ve bu ligandların Pd(II) komplekslerini sentezlemişler. Sentezlenen bu bileşikleri FT-IR, UV, X-ray spektrometre, ^1H , ^{13}C NMR ve CV 'den yararlanarak karakterize etmişlerdir. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda elde edilen komplekslerdeki bağlanmanın antrakinon üzerindeki karbonilden ve amin üzerinden olduğu saptanmıştır.



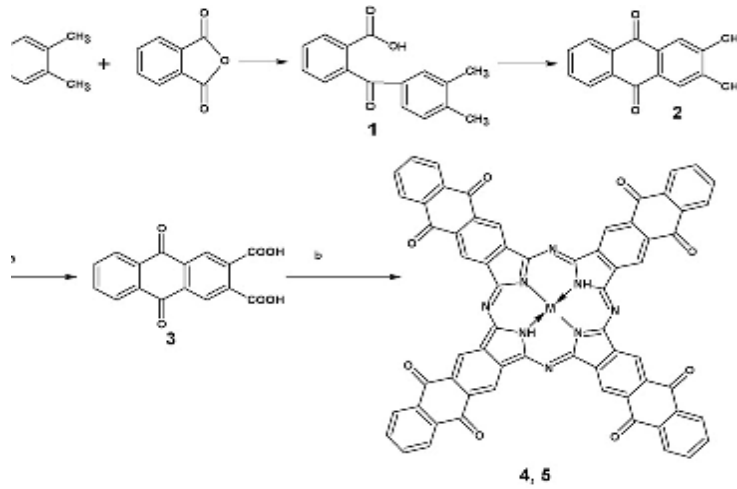
Şekil 2.2. Amino-antrakinon türevlerinin Pd komplekslerinin sentezi

Ma ve ark. (2003), Antrakinon türevleri ile N,N dietil bütıl amin; N,N dietil silamin ve N,N dimetil desilaminin reaksiyonları sonucu çeşitli antrakinon boyaları sentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır. Ayrıca bu boyaların anti-bakteriyel özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.3. N,N dietil bütül amin içeren antrakinon boyarmadde

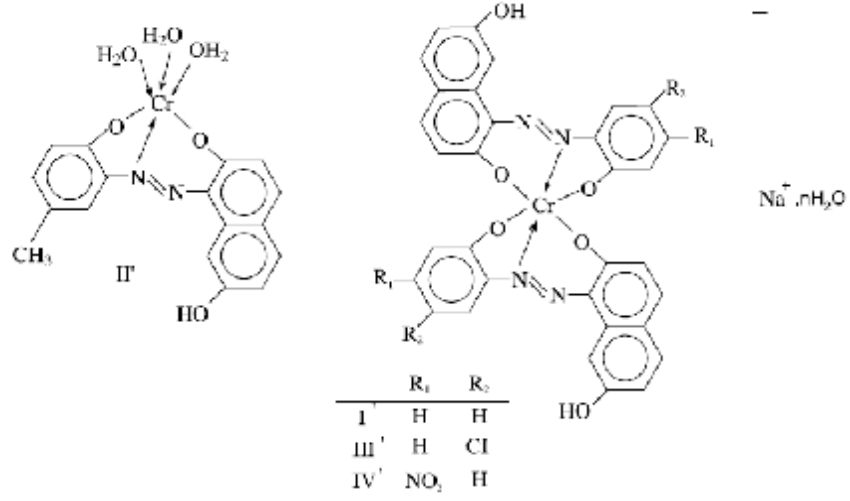
Peng ve ark. (2006), Bazı ftalosiyanın antrakinon türlerini ve bunların Al(III), Co(II) komplekslerini sentezlemişler, ligandların yapılarını ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR, kütle spektrometre ayrıca bunlara ek olarak floresans spektrumu ile aydınlatmışlardır.



Şekil 2.4. Ftalosiyanın antrakinon boyarmadde sentezi

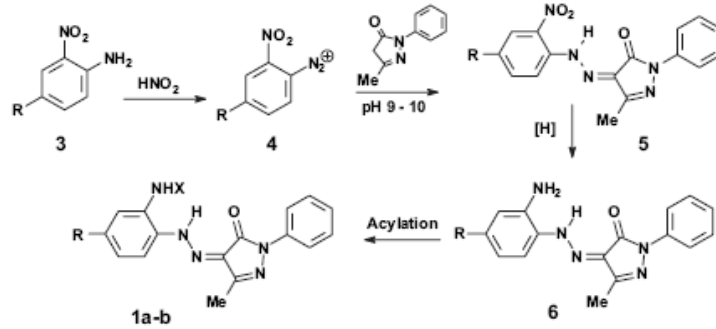
2.2. Azo Bileşikleri

Kocaokutgen ve arkadaşları (2004), o,o' – dihidroksi azo boyaları ve onların krom komplekslerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yapıları IR, UV-vis, H-NMR, magnetik susseptibilite ve ince tabaka kromatografisi kullanarak açıklamışlardır. Sentezlenen boyaların farklı kumaşlardaki uygulamalarını değerlendirmişlerdir.

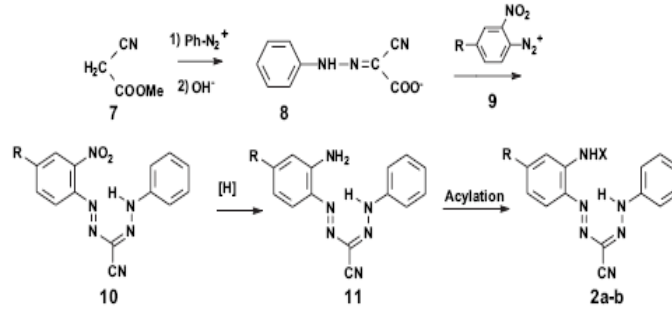


Şekil 2.5. 7-hidroksi-o,o'-dihidroksi azo boyaların ve metal komplekslerinin yapısı

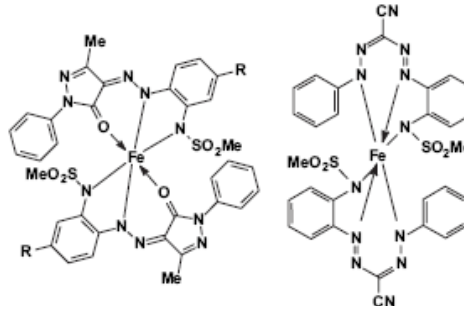
Freeman ve ark. (2005), İki yeni azo boya sentezi, karakterizasyonu ve bu boyaların 1:2 demir komplekslerini çalışmışlardır. Demir kompleks azo boyaların daha iyi renk kalitesi ve ışık haslığı sergilediğini belirlemişlerdir.



Şekil 2.6. 1-fenil-3-metil-5-pirazolan türevi azo boyalarının sentezi

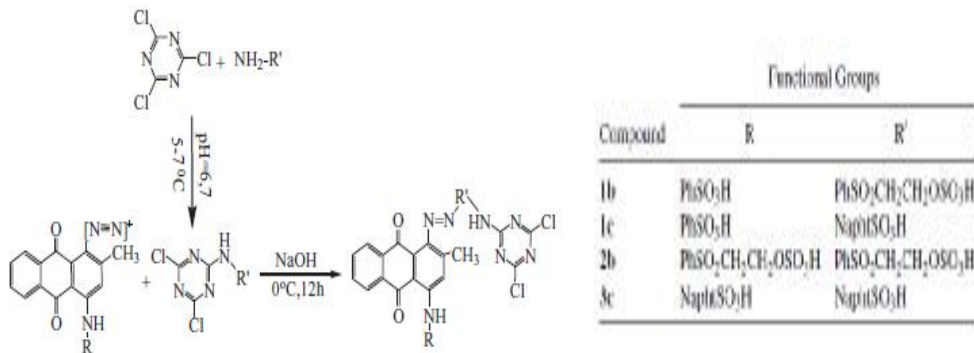


Şekil 2.7. 5 –fenil-3-siyanoformazon türevi azo boyalarının sentezi



Şekil 2.8. Azo grup içeren metal kompleks sentezi

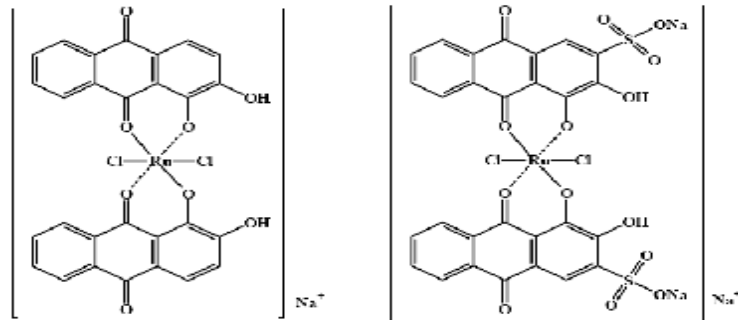
Yildiz ve ark. (2010), 1-amino,4-bromo,2-metil antrakinon bileşiğinden çıkılarak diazo bileşikleri sentezlemiş, oluşan ligandların Co(II), Fe(III), Cr(III) tuzları ile metal komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşikler yün, pamuk kumaşlara uygulayarak ter, yıkama, ışık haslıklarını incelemişlerdir.



Şekil 2.9. Sentezlenen azo bileşikler için genel kenetleme reaksiyonu

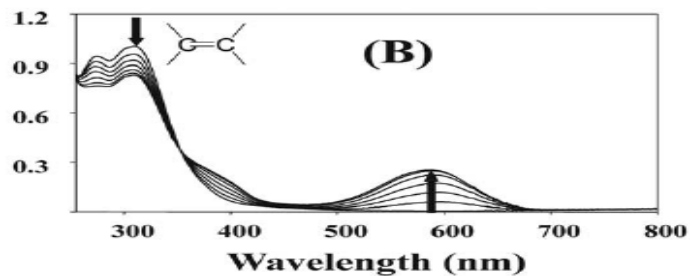
2.3. Fotokromik Özellikler Gösteren Bileşikler

Yıldız ve ark. (2009), fotokromik özellik gösteren boyarmadde sentezlenmiştir. Alizarin ve Alizarin Sülfonik asit Sodyum tuzu'nun Ru (III) metal kompleksleri sentezlenmiş ve 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında UV ışığı ile etkileşiminden sonra değişen fotokromik özellikleri incelenmiştir. Etil asetat içinde çözeltileri hazırlanan antrakinon türevlerinin UV ışınlamasına duyarlı olduğu bulunmuştur. Sentezlenen kompleksler 2 dakika içinde ligandlarından daha fazla UV ışığı absorblayabilmiş ve fotokromizm hakkında önemli değişim kaydedilememiştir.



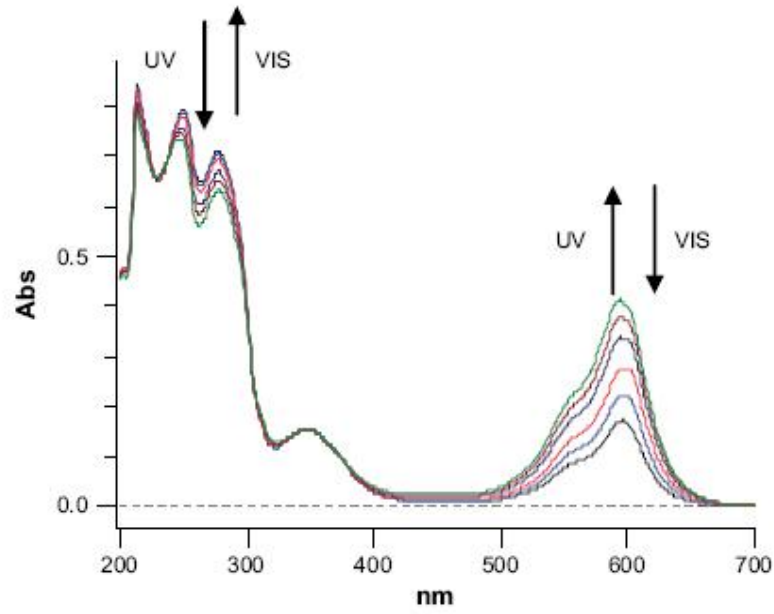
Şekil 2.10. Alizarin ve Alizarin sülfonik asit sodyum tuzu Ru(III) metal kompleksi

Kim ve ark. (2003), Metilmetakrilat ve metakrilat spiropranın radikal polimerizasyonu ile kopolimeri hazırlanmış ve fotokromik özellikler incelenmiştir. Bu bileşiğin UV ışığı altında fotokromik davranış gözlemlendiği belirtilmiştir.



Şekil 2.11. BFCP kopolimerinin UV ışınlaması esnasındaki UV-Vis absorpsiyon Spektrumu

Zhang ve ark. (2007), fenantrolin içeren yeni spirooksazinler sentezlendi ve fotokromik özellikleri araştırıldı. Spirooksazinin fotoizomerleşmesi elektron verici gruplar tarafından sağlandı. $(PMC)_3Ni^{2+}$ komplekslerinin oda sıcaklığında negatif fotokromizme duyarlı olduğu belirtildi.



Şekil 2.12. $(PMC)_3Ni^{2+}$ bileşiğinin 254 ve 600 nm'deki UV ışınlamasına ait absorpsiyon değişimleri

3.MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- 1-Amino-4- bromo-2-metil antrakınon, Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Ortoanilik asit % 97 saflıkta Fluka'dan temin edildi
- Anilin p-vinil sülfonilik asit Eksoy Kimya'dan temin edilmiştir.
- Siyanürük klorür, Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Na₂CO₃ (k), triazinle yapılan amin kenetlenmesinde pH ayarlamak için kullanılmıştır.
- NaOH (k), azo bileşiklerinin sentezinde ve metal komplekslerinin çöktürülmesinde pH ayarlama işlemlerinde kullanılmıştır.
- Sodyum Nitrit, diazonyum katyonu hazırlanmasında kullanılmıştır.
- Nişasta, diazolanmanın olup olmadığını test edilmesinde kullanılmıştır.
- Potasyum iyodür, diazolanmanın olup olmadığını test etmek için kullanılmıştır.
- Potasyum bromür, FT-IR analiz için kullanılmıştır.
- Kobalt (II) klorür heksahidrat, metal kompleks sentezi için Fluka firmasından temin edilmiştir..
- Demir (III) klorür, metal kompleks sentezi için Fluka firmasından temin edilmiştir.
- Krom (III) klorür heksahidrat, metal kompleks sentezi için Fluka firmasından temin edilmiştir.
- H₂SO₄, diazonyum tuzu eldesinde kullanılmıştır.
- Etanol, çözücü olarak kullanılmak üzere Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.
- DMSO, çözücü olarak kullanılmak üzere Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.

- Kloroform, çözücü olarak kullanılmak üzere Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

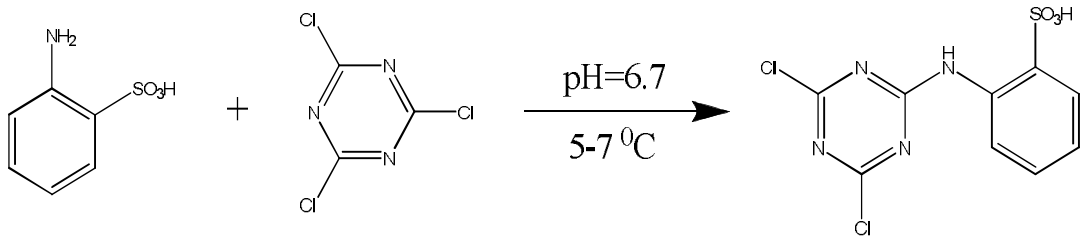
- pH metre; pH 211 HANNA Instruments
- E.N.cihazı; Gallenkap sset 09149
- FTIR; Mattsn 1000 modeli
- UV Spektrometre; Perkin Elmer lampda 25
- UV lambası, UVGL 58, handheld UV lamp
- Isıtıcı- karıştırıcı VELP
- Atomik absorpsiyon cihazı Perkin Elmer Analyst-400
- Ultrasonik banyo SELECTA
- Etüv
- ^1H , ^{13}C NMR İnönü Üniv. tarafından alınmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Ligand Sentezleri

3.2.1.1. 2-amino-(benzosülfonilik asit)-4,6-dikloro-s-triazin Sentezi (a)

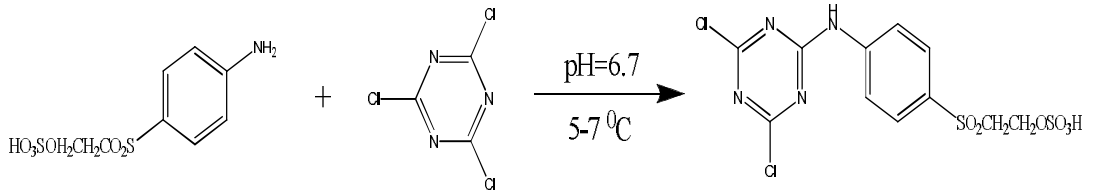
2-amino-benzosülfonilik asit (2 mmol, 0,346 g) 10 mL saf su ile süspansiyon haline getirilir. 5–7 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklığındaki su-buz karışımında karıştırılır. Siyanürik klorür (2 mmol, 0,3688 g) 10 mL asetonda çözülür ve süspansiyon karışımın üstüne eklenir. 2N sodyum karbonat ile pH 6.7 ye ayarlanır ve 3 saat boyunca sıcaklık 5–7 $^{\circ}\text{C}$ sabit tutularak karıştırılır (Koprivanac ve ark., 1999). Çözelti bir sonraki basamakta kullanılır.



Şekil 3.1. Ara Ürün a'nın Sentezi

3.2.1.2. Anilin p-vinil sülfonilik asit-4,6-dikloro s-triazin Sentezi (b)

Anilin p-vinil sülfonilik asit(2 mmol, 0,562g) 10 mL saf su ile süspansiyon haline getirilir. 5–7 °C sıcaklığındaki su-buz karışımında karıştırılır ve üzerine 10g buz ilave edilir. Siyanürik klorür (2 mmol,0,3688 g) 10 mL asetonda çözülür ve süspansiyon karışımın üstüne eklenir. 2N sodyum karbonat ile pH 6.7 ye ayarlanır ve 3 saat boyunca sıcaklık 5–7 °C sabit tutularak karıştırılır (Koprivanac ve ark., 1999). Çözelti bir sonraki basamakta kullanılır.



Şekil 3.2. Ara Ürün b'nin Sentezi

3.2.1.3. 4-bromo-azo-(2'-N-(4'',6'')-dikloro s-triazin)-3'-benzen sülfonilik asit)-2-metil antrakinon Sentezi (1a)

1-amino,4-bromo-2-metil antrakinon (1mmol 0,316 g) bileşiği alınarak 5mL H₂SO₄ te çözülür. 0°C'ye ayarlanan kriyostata alınır ve üzerine 5 mL suda çözünen NaNO₂ çözeltisi (1mmol 0,069 g) yavaşça damlatılır. Karışım 2 saat karıştırılır. Reaksiyonun tamamlandığı KI-Nişasta çözeltisine bir damla ilave edildiğinde rengin maviye dönmesi ile anlaşılır. Reaksiyon ortamında diazonyum tuzu oluşur. 10 mL suda çözülmüş **a** bileşiği (1mmol 0,321g) diazonyum bileşiğine yavaşça eklenir. 1M'lık NaOH çözeltisi ile pH=0.35'e ayarlanır ve 0 °C'de 12 saat karıştırılır. 12 saat sonunda çözelti kriyostatdan alınarak buzdolabında çökmesi için bekletilir. Çöken kısım nuçe hunisine alınır, saf suyla yıkanarak 50-60°C'de etüvde kurutulur (Yıldız ve ark., 2010). % 71 verimle 0.460 g ürün elde edildi.

Molekül Formülü: C₂₄H₁₃BrCl₂N₆O₅S.2H₂O

Elementel Analiz:

Hesaplanan (%): C, 42.08; H, 2.48; N, 12.27

Bulunan (%) : C, 41.58, H, 2.65; N, 9.57

Hesaplanan MK: 648.27 g/mol

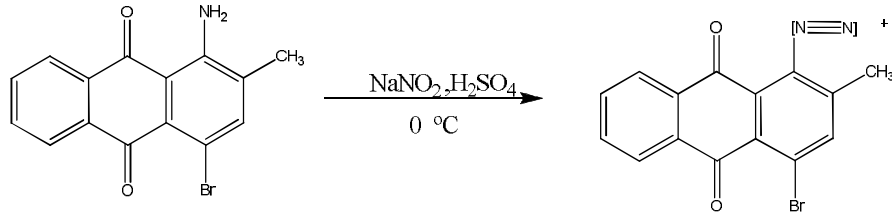
E.N: 276.5-278 °C

IR (KBr peleti ,cm⁻¹): 3436.11 cm⁻¹, 1677.15 cm⁻¹, 1589.78 cm⁻¹, 3066.66 cm⁻¹, 1263.64 cm⁻¹, 720.54 cm⁻¹,

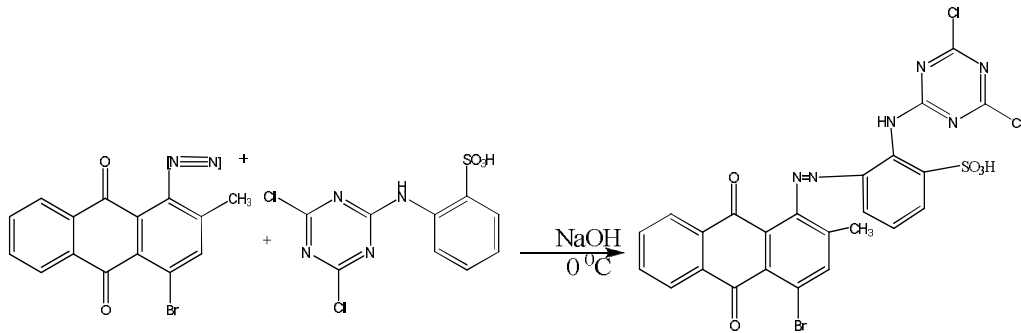
UV-vis (DMSO-nm) : 276.31, 345.94, 474.30 ε (max): 4,6×10³

¹H NMR (ppm): δ: 10.98 (N-H triazin), 2.40 (-CH₃), 2,08 (SO₃H, OH), 7.15-8.15 (m, aromatik halka).

¹³C NMR (ppm): δ: 17.9 (-CH₃), 124.0-139.0 (C, aromatik), 141.0 (aromatik. C-SO₃H), 152 (NH-C-N- (triazin)), 170 (N-C(Cl)-N- (triazin)), 182 (C=O) ppm.



Şekil 3.3. Diazolama Reaksiyonu



Şekil 3.4. 1a Bileşiğinin Sentezi

3.2.1.4. 4-bromo-azo-(2'-N-(4'',6''-dikloro s-triazin) benzen-5'-(β-sülfatoetil sülfonil))-2-metil antrakinon (1b)

1-amino,4-bromo-2-metil antrakinon (1mmol 0,316 g) bileşiği alınarak 5mL H_2SO_4 te çözülür. $0^\circ C$ 'ye ayarlanan kriyostata alınır ve üzerine 5 mL suda çözünen $NaNO_2$ çözeltisi (1mmol 0,069 g) yavaşça damlatılır. Karışım 2 saat karıştırılır. Reaksiyonun tamamlandığı KI-Nişasta çözeltisine bir damla ilave edildiğinde rengin maviye dönmesi ile anlaşılır. Reaksiyon ortamında diazonyum tuzu oluşur. 10 mL suda çözülmüş **b** bileşiği (1mmol 0,429g) diazonyum bileşiğine yavaşça eklenir. 1M'lık NaOH çözeltisi ile pH=0.35'e ayarlanır ve $0^\circ C$ 'de 12 saat karıştırılır. 12 saat sonunda çözelti kriyostatdan alınarak buzdolabında çökmesi için bekletilir. Çöken kısım nuçe hunisine alınır, saf suyla yıkanarak $50-60^\circ C$ 'de etüvde kurutulur (Yıldız ve ark., 2010). % 68 verimle 0.514 g ürün elde edildi.

Molekül Formülü: $C_{26}H_{17}BrCl_2N_6O_8S_2$

Elementel Analiz:

Hesaplanan (%): C, 41.29; H, 2.27; N, 11.11

Bulunan (%): C, 42.88, H, 3.12; N, 8.02

Hesaplanan MK: 756.42 g/mol

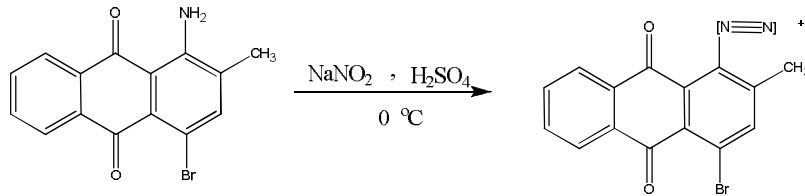
E.N: 232-233 $^{\circ}C$

IR (KBr peleti , cm^{-1}): 3413.42 cm^{-1} , 3041.99 cm^{-1} , 1673.91 cm^{-1} , 1591.86 cm^{-1} , 1267.01 cm^{-1} , 719.49 cm^{-1} ,

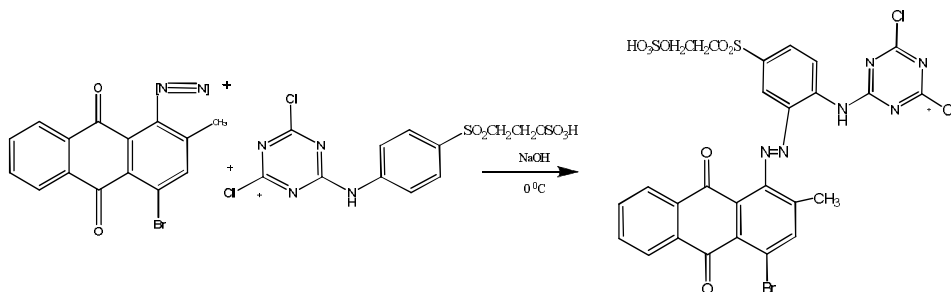
UV-vis (DMSO-nm) : 269.44, 346.02, 481.09 ϵ (max): $5,9 \times 10^3$

1H NMR (ppm): δ : 10.93 (s,1H, N-H), 3.39-3.71 (-CH₂-CH₂), 2.24 (-CH₃), 2,49 (SO₃H, OH), 7.62-8.59 (m, aromatik halka).

^{13}C NMR(ppm) : δ : 17.9 (-CH₃), 126.0-135.0 (C, aromatik), 141.0 (aromatik. C-SO₃H), 154 (NH-C-N- (triazin)), 171 (N-C(Cl)-N- (triazin)), 55-58 (-CH₂-CH₂), 184 (C=O) ppm.



Şekil 3.5. Diazolama Reaksiyonu

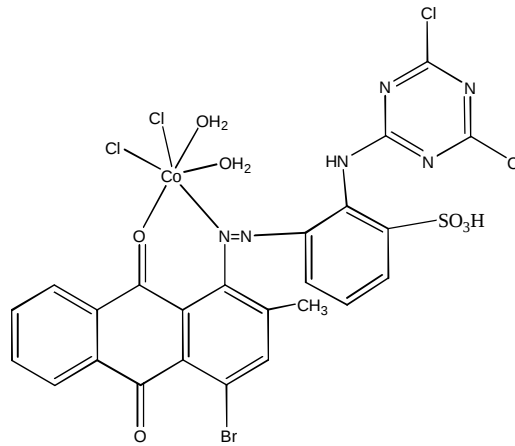


Şekil 3.6. 1b Bileşiğinin Sentezi

3.3. Metal Kompleks Sentezleri:

3.3.1. 1a-Co Sentezi

1a ligandı (1 mmol, 0,64 g), etanol-kloroform karışımında (1:1) ısıtılarak çözülür ve (1 mmol, 0,23g) Co (II) klorür tuzu etanolde çözülerek ilave edilir (Nejati ve ark., 2009). Reaksiyon 4 saat boyunca reflux edilir. Elde edilen ürünün pH'ı 1M NaOH çözeltisi ile 5.5 e ayarlanarak çöktürülür ve reaksiyon ortamından ayrılır. Ürün süzülür, yıkanır ve uygun sıcaklıkta kurutulur. % 74 verimle 0.602 g ürün elde edildi.



Şekil 3.7 1a-Co Kompleksi

Hesaplanan MK: 814.2 g/mol

E.N: > 300 °C

IR (KBr, cm⁻¹) : 3412.54 cm⁻¹, 2918.51 cm⁻¹, 1673.79 cm⁻¹, 1552.39 cm⁻¹, 1263.32 cm⁻¹, 720.21 cm⁻¹, 512.11 cm⁻¹, 494.37 cm⁻¹

UV-vis (DMSO-nm) : 258.65, 335.84, 432.56 ε (max): 7,5×10³

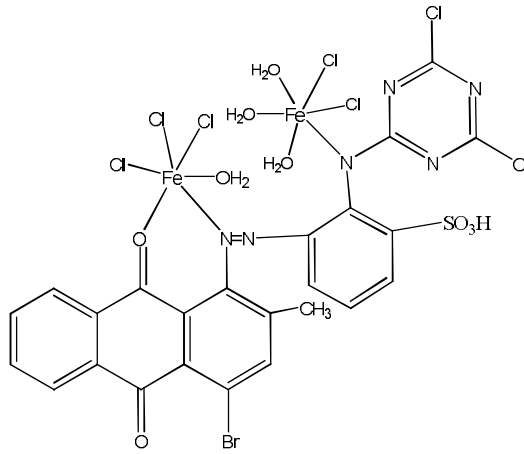
Manyetik süsseptibilite: μ_s= 4.68 B.M.

AAS : Deneysel : % 7.71

Teorik : % 7.23

3.3.2. 1a-Fe Sentezi

1a ligandı (1 mmol, 0,64 g), etanol-kloroform karışımında (1:1) ısıtılarak çözülür ve (1 mmol, 0,162g) Fe (III) klorür tuzu etanolde çözülerek ilave edilir (Nejati ve ark., 2009). Reaksiyon 4 saat boyunca reflux edilir. Elde edilen ürünün pH'ı 1M NaOH çözeltisi ile 5.5 e ayarlanarak çöktürülür ve reaksiyon ortamından ayrılır. Ürün süzülür, yıkanır ve uygun sıcaklıkta kurutulur. % 51 verimle 0.514 g ürün elde edildi.



Şekil 3.8. 1a-Fe Kompleksi

Hesaplanan MK: 1008.77 g/mol

E.N: > 300 °C

IR (KBr, cm^{-1}) : 3450.01 cm^{-1} , 2924.44, 1638.36 cm^{-1} , 1517.71 cm^{-1} , 1251.62 cm^{-1} , 722.13 cm^{-1} , 620.01 cm^{-1} -526.90 cm^{-1}

UV-vis (DMSO-nm) : 263.58, 326.37, 471.42 ϵ (max): $1,9 \times 10^3$

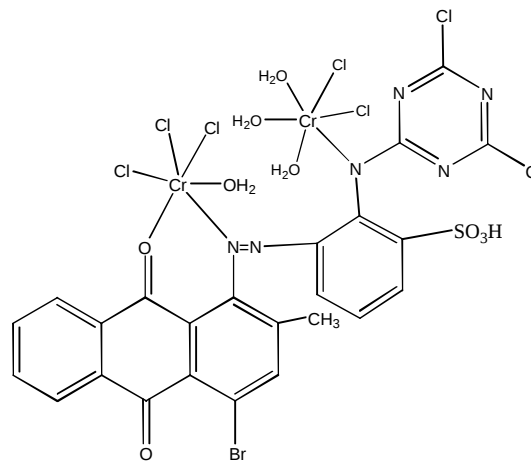
Manyetik süsseptibilite: $\mu_s = 6.71$ B.M.

AAS : Deneysel : % 12.20

Teorik : % 11.10

3.3.3. 1a-Cr Sentezi

1a ligandı (1 mmol, 0,64 g), etanol-kloroform karışımında (1:1) ısıtılarak çözülür ve (1 mmol, 0,26g) Cr (III) klorür tuzu etanolde çözülerek ilave edilir. (Nejati ve ark., 2009) Reaksiyon 4 saat boyunca reflux edilir. Elde edilen ürünün pH'ı 1M NaOH çözeltisi ile 5.5 e ayarlanarak çöktürülür ve reaksiyon ortamından ayrılır. Ürün süzülür, yıkanır ve uygun sıcaklıkta kurutulur. % 57 verimle 0.570 g ürün elde edildi.



Şekil 3.9. 1a-Cr Kompleksi

Hesaplanan MK: 1000.75 g/mol

E.N: $> 300^{\circ}\text{C}$

IR (KBr, cm⁻¹) : 3440.57 cm⁻¹, 1661.64 cm⁻¹, 1518.91 cm⁻¹, 1263.81 cm⁻¹, 723.90 cm⁻¹, 562.05 cm⁻¹, 523.95 cm⁻¹

UV-vis (DMSO-nm) : 271.06, 333.24, 425.99 ε (max): $1,7 \times 10^3$

Manyetik süsseptibilite: $\mu_s = 5.24$ B.M.

AAS : Deneysel : % 11.20

Teorik : % 10.39

3.3.4. 1b-Co Sentezi

1b ligandı (1 mmol, 0.75 g), etanol-kloroform karışımında (1:1) ısıtılarak çözülür ve (1 mmol, 0.23g) Co (II) klorür tuzu etanolde çözülerek ilave edilir. (Nejati ve ark., 2009) Reaksiyon 4 saat boyunca reflux edilir. Elde edilen ürünün pH'ı 1M NaOH çözeltisi ile 5.5 e ayarlanarak çöktürülür ve reaksiyon ortamından ayrılır. Ürün süzülür, yıkanır ve uygun sıcaklıkta kurutulur. % 71 verimle 0.654 g ürün elde edildi.

Hesaplanan MK: 922.35 g/mol

E.N: > 300 °C

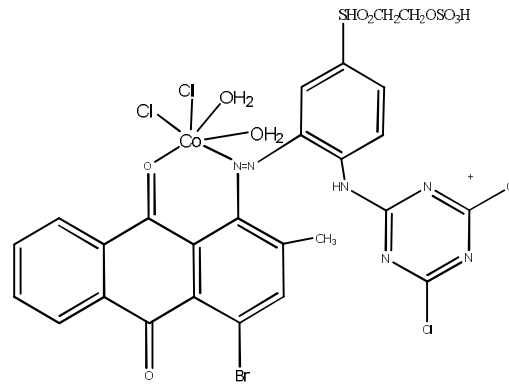
IR (KBr, cm^{-1}) : 3426.37 cm^{-1} , 2918.80 cm^{-1} , 1677.50 cm^{-1} , 1561.79 cm^{-1} , 1280.00 cm^{-1} , 718.32 cm^{-1} , 494.37 cm^{-1} , 467.74 cm^{-1}

UV-vis (DMSO-nm) : 274.66, 340.58, 429.04 ϵ (max): $2,4 \times 10^3$

Manyetik süsseptibilite: $\mu_s = 5.26$ B.M.

AAS : Deneyisel : % 6.05

Teorik : % 6.38



Şekil 3.10. 1b-Co Kompleksi

3.3.5. 1b-Fe Sentezi

1b ligandı (1 mmol, 0.75 g), etanol-kloroform karışımında (1:1) ısıtılarak çözülür ve (1 mmol, 0,162g) Fe (III) klorür tuzu etanolde çözülerek ilave edilir

(Nejati ve ark., 2009). Reaksiyon 4 saat boyunca reflux edilir. Elde edilen ürünün pH'ı 1M NaOH çözeltisi ile 5.5 e ayarlanarak çöktürülür ve reaksiyon ortamından ayrılır. Ürün süzülür, yıkanır ve uygun sıcaklıkta kurutulur. % 53 verimle 0.591 g ürün elde edildi.

Hesaplanan MK: 1116.92 g/mol

E.N: > 300 °C

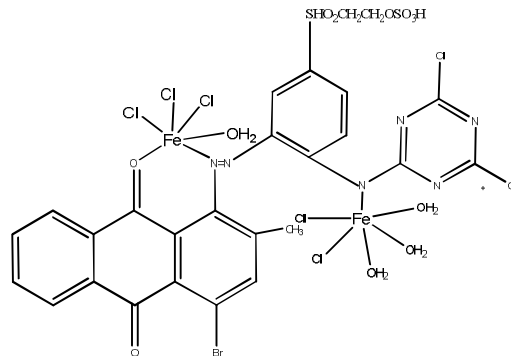
IR (KBr, cm^{-1}) : 3413.08 cm^{-1} , 3066.66 cm^{-1} , 1675.84 cm^{-1} , 1589.68, 1271.43 cm^{-1} , 721.06, 494.23 cm^{-1} , 476.62 cm^{-1}

UV-vis (DMSO-nm) : 288.75, 340.45, 471.99 ϵ (max): $2,3 \times 10^3$

Manyetik süsseptibilite: $\mu_s = 7.01$ B.M.

AAS : Deneysel : % 11.23

Teorik : % 10.02



Şekil 3.11. 1b-Fe Kompleksi

3.3.6. 1b-Cr Sentezi

1b ligandı (1 mmol, 0.75 g), etanol-kloroform karışımında (1:1) ısıtılarak çözülür ve (1 mmol, 0,26g) Cr (III) klorür tuzu etanolde çözülerek ilave edilir (Nejati ve ark., 2009). Reaksiyon 4 saat boyunca reflux edilir. Elde edilen ürünün pH'ı 1M NaOH çözeltisi ile 5.5 e ayarlanarak çöktürülür ve reaksiyon ortamından ayrılır. Ürün süzülür, yıkanır ve uygun sıcaklıkta kurutulur. % 61 verimle 0.676 g ürün elde edildi.

Hesaplanan MK: 1108.90 g/mol

E.N: $> 300^{\circ}\text{C}$

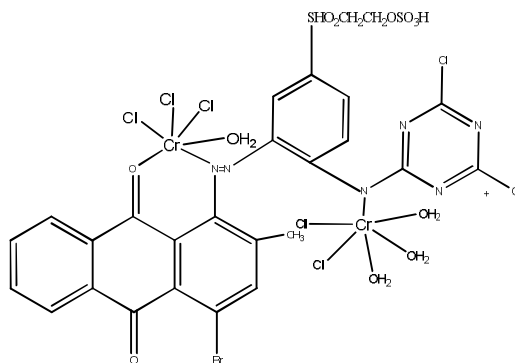
IR (KBr, cm⁻¹): 3415.99 cm⁻¹, 1668.54 cm⁻¹, 2925.20cm⁻¹, 1263.43 cm⁻¹, 1593.14 cm⁻¹, 720.03 cm⁻¹, 531.26 496.42 cm⁻¹

UV-vis (DMSO-nm) : 275.27, 339.03, 445.05 ϵ (max): $0,8 \times 10^3$

Manyetik süsseptibilite: $\mu_s = 5.01$ B.M.

AAS : Deneysel : % 10.82

Teorik : % 9.37



Şekil 3.12. 1b-Cr Kompleksi

3.4. Fotokromik Etkinin İncelenmesi

Sentezlenen bileşiklerin DMSO içinde uygun çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler, 365 nm de 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında UV ışığına maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak gözlenen değişiklikler incelendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, AAS, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4.1. Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezlenen azo grubu içeren ligandlar ve metal komplekslerinin erime noktaları, renkleri ve verim değerleri Çizelge 4.1 de verilmiştir. Çizelge 4.1 de görüldüğü üzere verimlerin dağılımı %51-71 dir. Yüksek verim değerleri ligandların sentezinde gerçekleştirilmiştir. Ligandların erime aralığı 232-278 °C arasındadır. Sentezi gerçekleştirilen tüm metal komplekslerinin erime noktaları ise 300 °C'nin üzerindedir. Farklı renklerde azo bileşikleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Ligandların ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri

Bileşikler	Verim (%)	Renk	Erime Noktası (°C)	L/M
1a	71	Turuncu	276.5-278	-
1b	68	Koyu kahverengi	232-233	-
1a-Co	74	Kırmızı	>300	1/1
1a-Fe	51	Koyu kahverengi	>300	1/2
1a-Cr	57	Haki	>300	1/2
1b-Co	71	Kahverengi	>300	1/1
1b-Fe	53	Bordo	>300	1/2
1b-Cr	61	Koyu gri	>300	1/2

4.2. FT-Infrared Spektrumlarının Değerlendirilmesi

FT-IR spektrumları incelediğinde ligandın IR spektrumunda başlangıç maddemiz olan 1-amino-4-bromo-2-metil-antrakinon'un IR spektrumundan farklı olarak görülen S=O bağına ait $1150-1350\text{ cm}^{-1}$ deki pikler ve s-triazin halkasından gelen C=N ait $1530-1600\text{ cm}^{-1}$ deki pikler yapıyı doğrular niteliktedir (Pavia, 2001). Aromatik yapıdaki C-H bağı 3063 cm^{-1} deki pik ile belirlenir. s-triazin halkasında üç tane Cl atomunun halkadan elektron çekerek bağlanması, 750 cm^{-1} trisubstitüe triazin pikini 800 cm^{-1} aralığına kaydırır. Bu klorlardan birinin yerine 2-amino-benzosülfonilik asit veya anilin p-vinil sülfonilik gruplarının bağlanmasıyla NH_2 grubu halkaya elektron verdiği için 790 cm^{-1} deki pik 720 cm^{-1} e düşük frekansa kayar. Elde edilen bu veriler bize hedeflenen ligand yapılarının sentezlendiğine dair ipucu vermektedir. Bu ligandların FT-IR spektrumu incelendiğinde $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki asimetrik-simetrik primer amin pikinin kaybolması ve 3400 cm^{-1} civarındaki keskin sekonder amin pikinin oluşması bileşikte N-H grubunun varlığını göstermektedir. $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki N=N ait pikler bileşiklerdeki diazo varlığını kanıtlar. C=O bağına ait gerilme titreşim pikleri $1670-1700\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür (Mishra, 2006). Sentezlenen metal komplekslerine bakıldığında, Fe^{3+} ve Cr^{3+} metal kompleksleri için N-H grubuna ait 3400 cm^{-1} civarındaki keskin pik kaybolmuş, yerine 3400 dolaylarındaki geniş O-H pikleri gelmiştir. Bu, Fe^{3+} ve Cr^{3+} metallerinin liganda N-H üzerinden ikinci bağlanmayı yaptığının kanıtıdır. M-O ve M-N bağları parmak izi bölgesinde bulunan $500-600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler tüm metal komplekslerinde görülmüştür (Kocaokutgen ve ark., 2004, Çanakçı, 2010).

Çizelge 4.2. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrum Değerleri

Bileşikler	Fonksiyonel Gruplar (cm ⁻¹)									
	N=N	N-H	C=N	C=C	C=O	CH ₃	S=O	C-Cl	M-O	M-N
1a	1439	3436	1589	1606	1677	1372	1263	720	-	-
1b	1458	3413	1591	1610	1673	1399	1267	719	-	-
1a-Co	1439	3412	1552	1608	1673	1340	1263	720	512	494
1a-Fe	1453	-	1517	1609	1638	1346	1251	722	620	526
1a-Cr	1453	-	1518	1609	1661	1345	1261	722	552	523
1b-Co	1427	3426	1561	1620	1677	1384	1280	718	494	467
1b-Fe	1436	-	1589	1630	1675	1376	1271	721	494	476
1b- Cr	1495	-	1593	1651	1668	1375	1263	720	531	496

4.3. U.V. Spektrumlarının Değerlendirilmesi:

Antrakınon boyarmaddelerin absorpsiyon bandı genellikle $\lambda_{\max}$ 327 nm yakınlarında görülür. Elektron donör grupların antrakınon bileşiğine bağlanmasıyla absorpsiyon görünür alana kayar. Bu farktan yararlanarak sentezlenen ligand ve bunların metal kompleksleri karakterize edilmeye çalışılmıştır. Ligandlar ve metal kompleksler için genel çözücü olarak DMSO kullanılmıştır.

Çıkış maddemiz olan 1-amino-4-bromo-3-metil antrakınon bileşiğinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan absorpsiyon bandı $\lambda_{\max}$ 452 nm'dir. Azo bileşiklerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ soğurması uzak mor ötesinde iken $n \rightarrow \pi^*$ soğurması 320-350 nm'de görülür (Erdik, 1993).

1a maddesine ait UV-vis spektrumu incelendiğinde üç farklı absorpsiyon bandı gözlenmiştir. 276 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı aromatik yapıya ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir (Erdik, 1993). 345 nm'de $-N=N-$ gurubun $n \rightarrow \pi^*$ elektron geçişine bağlı absorpsiyon bandı gözlenmiştir (Gup, 2005). Görünür bölgede 474 nm'deki bandın molar absorplama katsayısının yüksek olmasından dolayı yük aktarım bandı olarak yorumlanmıştır.

1b maddesine ait UV-vis spektrumu incelendiğinde üç farklı absorpsiyon bandı gözlenmiştir. 269 nm’de gözlenen absorpsiyon bandı aromatik yapıya ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir (Erdik, 1993). 346 nm’de $-N=N-$ gurubun $n \rightarrow \pi^*$ elektron geçişine bağlı absorpsiyon bandı gözlenmiştir (Gup, 2005). Görünür bölgede 481 nm’deki absorbans yine yük aktarım bandı olarak yorumlanmıştır.

Azo metal komplekslerin spektrumunda, kompleks oluşumu ile birlikte absorpsiyon dalga boylarında genellikle maviye kayma (hipsokromik etki) görülmektedir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin UV Spektrum Değerleri

Bileşikler	λ (nm)	ϵ (max)
1a	276.31, 345.94, 474.30	4.6×10^3
1a-Co	258.65, 335.84, 432.56	7.5×10^3
1a-Fe	263.58, 326.37, 471.42	1.9×10^3
1a-Cr	271.06, 333.24, 425.99	1.7×10^3
1b	269.44, 346.02, 481.09	5.9×10^3
1b-Co	274.66, 340.58, 429.04	2.4×10^3
1b-Fe	288.75, 340.45, 471.99	2.3×10^3
1b-Cr	275.27, 339.03, 445.05	0.8×10^3

4.4. Bileşiklerin NMR Değerlendirilmesi

4.4.1. Sentezlenen Bileşiklerin ^1H -NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsü kullanılarak 25 °C’de alınmıştır. Spektrumlar da verilen proton sayıları hesaplanan integrasyon değerleriyle uyumlu oldukları belirlenmiştir.

Ligandların ^1H -NMR spektrumunda görülen δ 10.0 ppm civarındaki singlet pik triazine bağlı köprü (N-H) hidrojenine aittir. Antrakınon türevi ligandların sentezinde elde edilen ^1H -NMR sonuçlarına göre bütün yapılarıdaki aromatik H’lere ait pikler δ 7.15-8.59 ppm arasında görülmektedir. s-Triazin halkasında proton

olmadığı için ^1H -NMR spektrumunda bu grubun varlığını kanıtlayabilecek pikler yoktur (Younis 2008, Erdik 1993).

Ayrıca yalnızca 1b ligandında bulunan alifatik $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 'ler δ 3.0 ile 4.0 ppm triplet olarak görülmektedir. Elde edilen bu sonuç bileşiklerde $\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ 'lerin varlığını göstermektedir. δ 2.0 ppm'de görülen singlet pik ise antrakinona bağlı -CH_3 'lerin varlığını göstermektedir (Fedenok, 2001).

Elde edilen ligandların Fe^{3+} ve Cr^{3+} metal komplekslerine bakıldığında ^1H -NMR spektrumunda görülen δ 10.0 ppm dolaylarındaki amin grubuna ait olan singlet pikin kaybolması ikinci metalin N-H üzerinden bir bağlanma daha yaptığını doğrular niteliktedir.

4.4.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C -NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsü kullanılarak 25 °C'de alınmıştır. Spektrumlar da verilen proton sayıları hesaplanan integrasyon değerleriyle ve literatürlerle uyum içinde olması hedeflenen ligandların sentezlendiğini göstermektedir (Younis ve ark., 2006 ve Ashok ve ark., 2008)).

Her iki liganda da antrakinona bağlı CH_3 grubuna ait C piki δ 17 ppm dolaylarında bütün spektrumlarda singlet olarak görülmektedir. Antrakinona ait aromatik C pikleri δ 124-135 ppm arasında çoklu olarak görülmektedir. **1b** bileşğinde ortak olan $\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ 'lerin rezonans bandları ($\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$) δ 55-58 ppm arasında singlet olarak görülmektedir. Antrakinonun amin üzerinden diazolandığının en belirgin piki olan C-N=N-C pikleri δ 142-154 ppm arasında dublet olarak görülmekte ve bu sonuç çıkış maddelerinin diazolandığını göstermektedir (Younis ve ark., 2006).

s-Triazin yapısında 3 adet Cl atomu bulundurmaktadır. Klorlardan biri amindeki hidrojen ile tepkimeye girerek HCl açığa çıkmakta ve diazonyum tuzuna bağlanmaktadır. s-triazine ait C pikleri δ 154.0 (NH-C-N- (triazin)), δ 170.0 (N-C(Cl)-N- (triazin)) arasında singlet olarak görülmektedir. Ligandların ikisinde ortak olan keton grubuna ait karbonil pikleri (C=O) δ 182-184 ppm arasında singlet olarak

spektrumda görülmektedir. δ 110 ppm civarında görülen pik başlangıç maddesinde bulunan broma bağlı C'ü göstermektedir (Erdik 1993).

Çizelge 4.4. Ligandların NMR Sonuçları

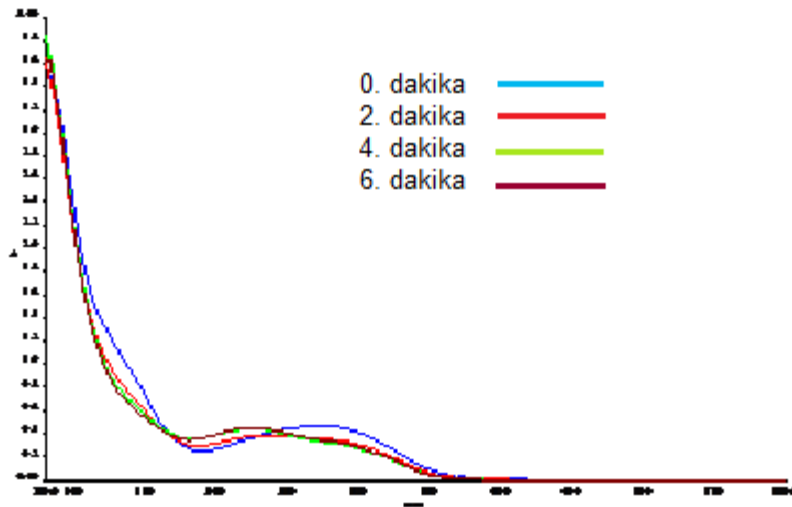
Bileşikler	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C)	$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 25°C)
1a	δ 2.08 (SO_3H , -OH), δ 2.4 ($-\text{CH}_3$), δ 7.15-8.15 (m, aromatik halka), 10.98 (s, NH , triazin), ppm.	17.9 ($-\text{CH}_3$), 124.0-139.0 (C, aromatik), 141.0 (C-N=N-Ph), 151 (Ph-N=N-C), 152 (NH-C-N-(triazin)), 154 (NH-C(Ph)) 170 (N-C(Cl)-N-(triazin)), 182 (C=O) ppm.
1b	δ 2.49 (SO_3H , -OH), δ 2.24 ($-\text{CH}_3$), δ 3.39-3.71 ($-\text{CH}_2$), δ 7.62-8.59 (m, aromatik halka), 10.93 (s, NH , tirazin), ppm.	17.9 ($-\text{CH}_3$), 126.0-135.0 (C, aromatik), 141.0 (C-N=N-Ph), 151 (Ph-N=N-C), 154 (NH-C-N-(triazin)), 153 (NH-C(Ph)), 171 (N-C(Cl)-N-(triazin)), 55-58 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 184 (C=O) ppm.

4.5. Fotokromik Özelliklerin İncelenmesi

4.5.1. 1a Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

1a bileşiğinin, 400-800 nm arasında UV spektrumunda UV ışığına maruz kalma süresi arttıkça (özellikle 4. ve 6. dakikalarda) absorbans şiddetinde artma (hiperkromik etki) gözlenirken, dalga boyu 2. dakikada 39 nm, 4. ve 6. dakikalarda ise 48 nm azalmıştır (hipsokromik etki). Ayrıca 345 nm’de absorbans şiddetinde azalma (hipokromik etki) gözlenmiştir.

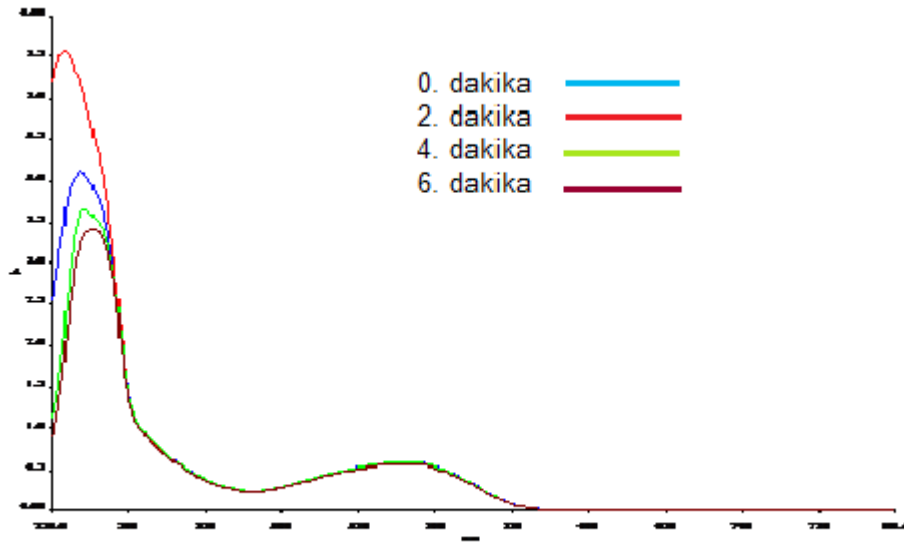
1a bileşiği negatif fotokromizm göstermiştir. 0. dakikada renk sarı-turuncu iken 4. ve 6. dakikalarda renk sarıya dönmüştür. Elektron yoğunluğunun ışıma etkisi ile azalması sonucu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1. 1a bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

4.5.2. 1b Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

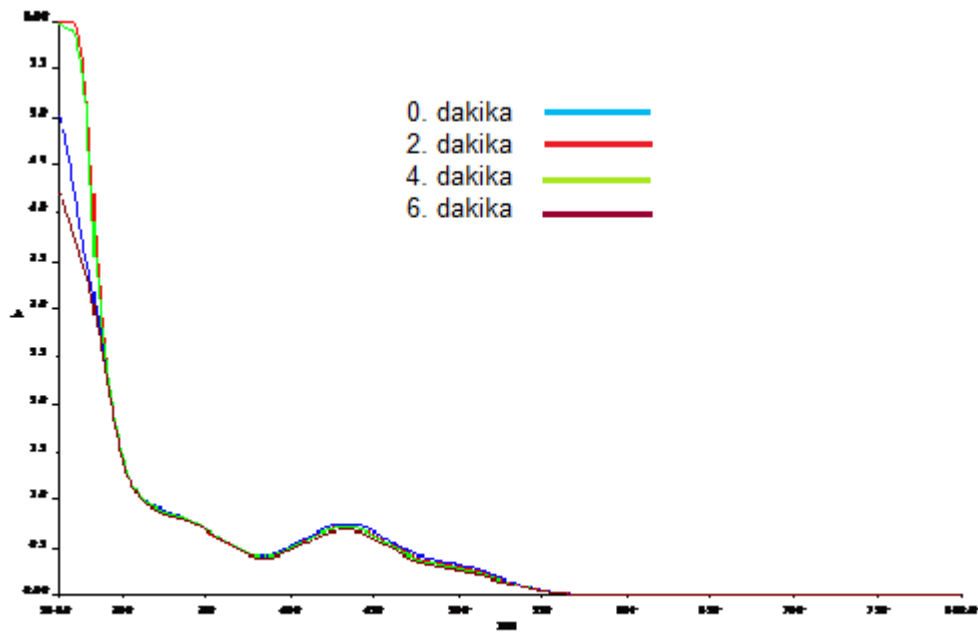
1b bileşiğinin, 200-400 nm arasında UV spektrumunda UV ışığına maruz kalınca 2. dakikada absorbans şiddetinde artma ve dalga boyunda 10 nm azalma, 4.ve 6. dakikalarda ise absorbans şiddetinde azalma gözlenirken, dalga boyunda 4. dakikada 2 nm ve 6. dakikada 7 nm artış gözlenmektedir. Elektron değişimlerinin ışığa süresince gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2. 1b bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

4.5.3. 1a-Co Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

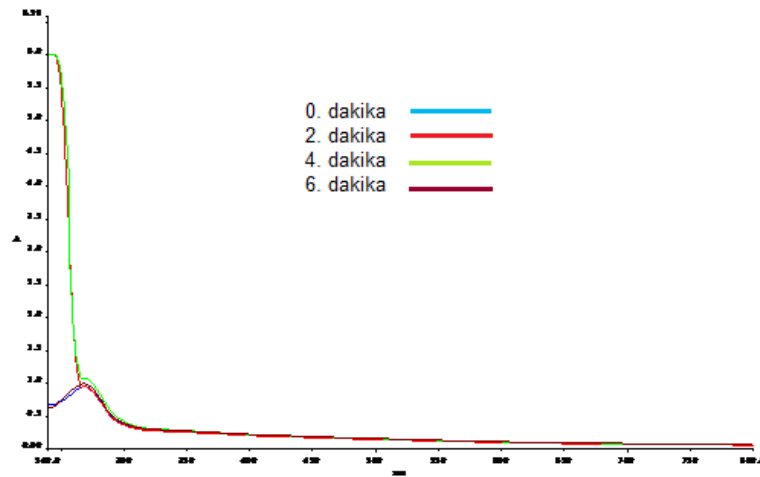
1a-Co bileşiğinin, 200-400 nm arasında UV spektrumunda UV ışığına maruz kalma süresi arttıkça (özellikle 2. ve 4. dakikalarda) absorbans şiddetinde artma gözlenirken, dalga boylarında bir değişim gözlenmemiştir. 6. dakikada ise absorbans şiddetinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.3. 1a-Co bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

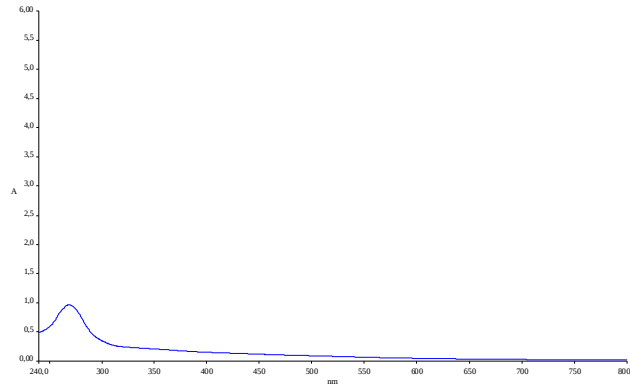
4.5.4. 1a-Fe Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

1a-Fe bileşiğinin, 200-400 nm arasında UV spektrumunda UV ışığına maruz kalma süresi arttıkça (özellikle 2. ve 4. dakikalarda) absorbans şiddetinde artma gözlenirken, dalga boylarında 2. dakikada 21 nm, 4. dakikada ise 19 nm artma gözlenmiştir. 6. dakikada absorbans şiddetinde ve dalga boyunda önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.4. 1a-Fe bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

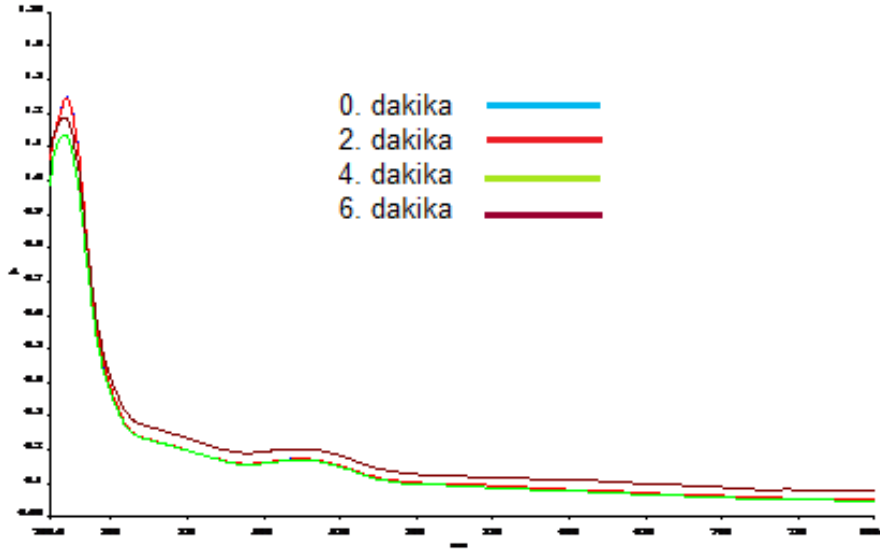
1a-Fe bileşiğinin, UV ışın kaynağı kaldırıldıktan 5 dakika sonra spektrum alınmış ve 0.dakikaya ait spektrum yeniden elde edilmiştir.



Şekil 4.5. 1a-Fe bileşiğinin UV Spektrumu

4.5.5. 1a-Cr Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

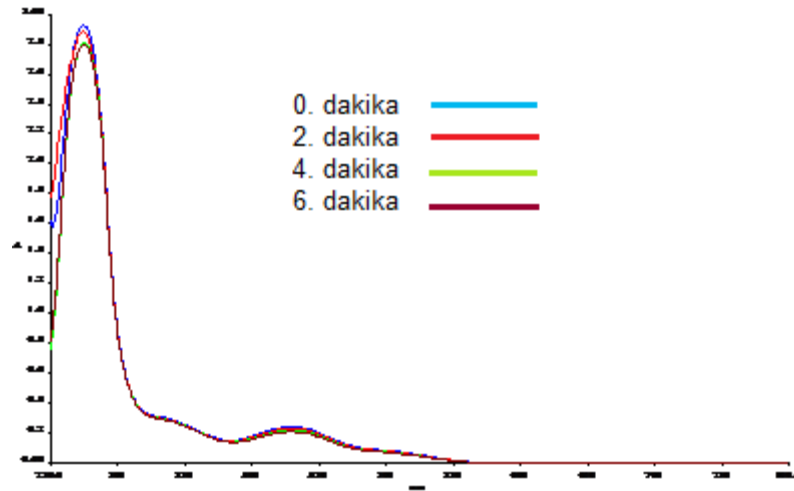
1a-Cr bileşiğinin 200-400 nm arasında UV spektrumunda UV ışığına maruz kalmasıyla 2. dakika'da absorbans şiddetinde bir artış görülürken, 4. dakika'da azalma gözlenmiştir. 400-800 nm arasında ise 2. ve 4. dakikalarda UV ışığına maruz kalmasıyla absorbans şiddetlerinde azalmalar gözlenmiştir. 4. ve 6. dakikalarda dalga boylarında 3 nm azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.6. 1a-Cr bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

4.5.6. 1b-Co Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

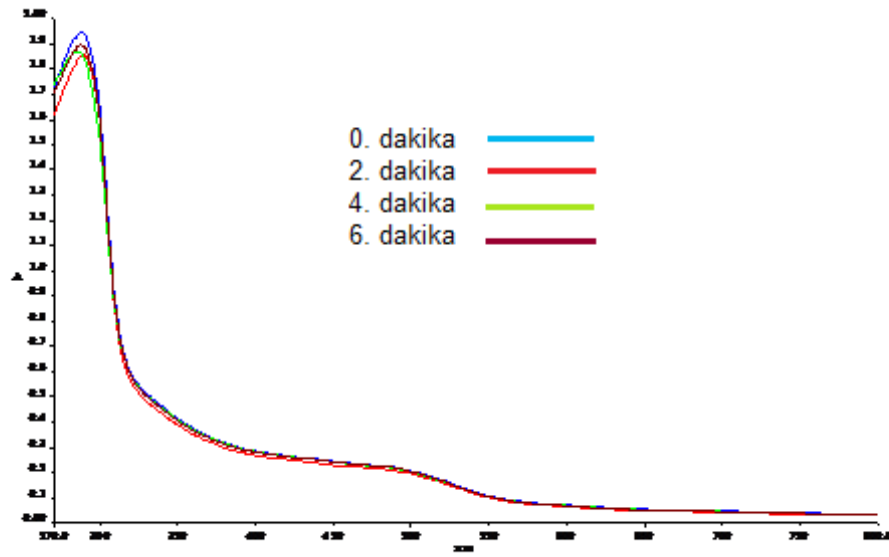
1b-Co bileşiğinin, 200-400 nm arasında UV spektrumunda UV ışığına maruz kalma süresi arttıkça hipokromik etki gözlenir. Dalga boylarında bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.7. 1b-Co bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

4.5.7. 1b-Fe Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

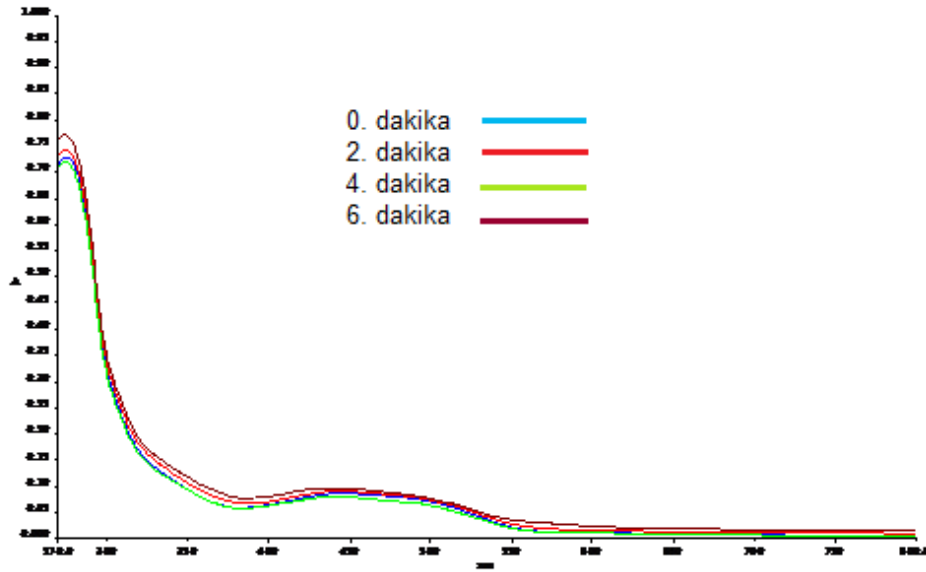
1b-Fe bileşiğinin, 200-400 nm arasında UV spektrumunda UV ışığına maruz kalma süresi arttıkça hipokromik etki gözlenir. Dalga boylarında bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.8. 1b-Fe bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

4.5.8. 1b-Cr Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

1b-Cr bileşiğinin, 200-800 nm arasında UV spektrumunda UV ışığına maruz kalma süresi arttıkça (2. ve 6. dakikalarda) absorbans şiddetinde artma gözlenir. Dalga boylarında bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.9. 1b-Cr bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Sentezlenen bileşiklerin yapısında azo grupları bulunmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle, tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılabilmesi sözkonusudur. Organik maddelerde bulunan her fonksiyonel grup kendine özgü dalga boyunu absorplar. Fotokromik özellik gösteren birçok maddenin UV absorplayıcı olduğu bilinir. Bu maddeler zararlı UV enerjisini moleküler içi proton transfer (ESIPT) işlemi ile engeller. Bu özellikleri ile güneş güzlüğü yapımında önemli bir kullanım alanı bulurlar.

Bu çalışma kapsamında yapısında sülfonilik asit grubu içeren, fotokromik özellik gösteren yeni azo bileşikleri ve bileşiklerin Co^{2+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, AAS, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen tüm metal komplekslerde $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar erime gözlenememiştir. Komplekslerin renklerine bakıldığında ligandlarından farklı olduğu görülmüştür.

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları çıkış maddesi ile karşılaştırıldığında primer N-H grubuna ait piklerin sekonder amin piklerine dönüştüğü ve $\text{N}=\text{N}$ oluşumunu gösteren piklerin $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ arasında olduğu gözlenmiştir. s-triazin halkasına bağlı klorlara ait yeni pikler kaydedilmiştir. Komplekslerde ise ligandlarda bulunmayan M-O ve M-N bağlarına ait piklere rastlanırken, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$ ve N-H piklerinde kaymalar gözlenmiştir. Ayrıca 1:1 metal ligand oranına sahip Co^{2+} da N-H piki varlığını sürdürürken, 1:2 ligand-metal oranına sahip Fe^{3+} ve Cr^{3+} metal komplekslerinde bu pik kaybolmuştur.

UV sonuçları incelendiğinde, üç farklı absorbsiyon bandı gözlenmiştir. Birinci absorbsiyon bandı aromatik yapıya ait $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerini göstermektedir. İkinci band $-\text{N}=\text{N}-$ gurubun $n\rightarrow\pi^*$ elektron geçişine bağlı olarak gözlenmiştir. Üçüncü band ise görünür bölgedeki bandın molar absorplama katsayısının yüksek olmasından dolayı yük aktarım bandı olarak yorumlanmıştır.

Metal kompleksleri oluşumu ile genellikle maviye kaymalar (hipsokromik etki) görülmektedir.

Bileşiklerin ^1H -NMR sonuçlarına bakıldığında aromatik halkalara ait proton pikleri 7.15-8.59 ppm aralığında oluşurken, N-H hidrojenine ait pik 10.0 ppm dolaylarında oluşmuştur. ^{13}C -NMR sonuçlarında ise 142-154 ppm arasında görülen C-N=N-C pikleri antrakinonun amin üzerinden diazolandığının en belirgin göstergesidir.

Sentezlenen bileşiklerin DMSO içindeki çözeltileri 365 nm de 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında UV ışığına maruz bırakıldığında, ligandlarda fotokromizm gözlenirken, metal kompleksler genellikle UV absorplayıcı özellik göstermişlerdir. UV ışığının etkisi ile ligandlardaki absorbands ve dalga boyu değişimlerinin, metal komplekslerinkinden daha fazla olduğu görülmüştür.

Ülkemizde bu konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar sınırlı sayıda olduğu için çalışmamızın bizden sonraki araştırmacılara ışık tutacağı kanaatindeyiz.

KAYNAKLAR

- ASHOK, K., MISHRA, J., JACOB, K. MULLEN, 2006. Synthesis of aminocarbazole anthraquinone fused dyes and polymers, Dyes and Pigments xx : 1-10.
- BAŞER İ., İNANICI M., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, 1.Baskı, İstanbul, syf 264-265.
- BİRBİÇER, N., 1998. Suda Çözünebilen Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi, (Doktora Tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi.
- ERDIK, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, 2.Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, pp:82-385.
- FEDENOK, L.G., BARABANOV I. and IVANCHIKOVA I. D., 2001. Tetrahed. 57, 1331-1334.
- GRABCHEV T. Z., PHILIPOVA, 1997. Dyes and Pigments 39: 380-386.
- GUP, R. , GIZIROGLU, E., KIRKAN,B., 2007. Dyes and Pigments 73 : 40-46.
- GÜNDÜZ, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara, 334.
- GÜNER, S., 1984. Kompleks Boyarmaddeler ve Spektroskopik İncelenmeleri, Bitirme Çalışması, Trabzon.
- IRIE, M., 2000. Diarylethenes for Memories and Switches, Chem. Rev., 100, 1685 1716.
- KIRK AND OTHMER, 1969. Encyclopedia of Chemical Technology; Volume 7, pg 630-640.
- KOCAOKUTGEN, H., ÖZKINALI S., 2004. Dyes and Pigments,. V:63, pp 83-88.
- KOPRIVANAC, N., Anal., SANJA P., 1999. Dyes and Pigments,. 44: 33-40.
- LAURENT, H.B., DURR, H., 2001. Organic Photochromism, Iupac Technical Report, 73, 639-665.
- MALGORZATA S., EL-SHAFAEI A., HAROLD S., FREEMAN, 2007. Design, synthesis, and characterization of new iron-complexed azo dyes, Dyes and Pigments 72: 8-15.
- MORIUCHI, T., WATANABE T., et al., 2001. Eur J Inorg .Chem. 277:287.

- NEJATI K., REZVANI Z., SEYEDAHMADIAN M., 2009 Dyes and Pigments, 83: 304-311
- ÖZCAN, Y., 1984. Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, S.3176,,597.
- PAVIA, D.L., LAMPMAN G. M., KRIZ G. S., 2001. Introduction to Spectrometry.
- SHENAI, V. A., 1973. Technology of Textile Processing, Volume II , Chemistry of Dyes and Principles of Dying.
- TOSHIYUKI M., TAKUO W., 2001. Quinone Oxygen-Coordinated Palladium(II) Complexes with Anthraquinone Ligands Bearing N-Heterocyclic Coordination Sites, Eur. J. Inorg. Chem. 277-287.
- ÜN, R., 1990. Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, ikinci baskı, İstanbul, 65, 361, pp. 740-756.
- YAŞAR, B., ÜLKER, Y., 1988. KAHRAMAN, H., Color Indexde Yapıları Bilinen Siyanürik Klorür Türü Reaktif Boyalardan Bazılarının Sentezi, V. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Ankara.
- YAZDI, A. V., LEPILLEUR, E., SINGLEY, J., LIU, W., ADAMSKY, F. A., ENIC, R. M., BECKMAN, E. J., 1996. Highly Carbon Dioxide Soluble Surfactants, Dispersants and Chelating Agents. Fluid Phase Equilibria. 117:297-303.
- YI RU P., KUI Z.C., JIA B. W., 2007. Synthesis and photophysical properties of metal anthraquinone phthalocyanine, Chinese Chemical Letters 18: 509–512.
- YILDIZ.(ERDEN), E., BOZTEPE, H., 1997. Bazi Asimetrik s-Triazin Türevlerinin Sentezi, Kimya 97 XI. Kimya Kongresi, Van Üniversitesi S.176, Van.
- YILDIZ E., KELES T., 2009. Synthesis and Characterization of New Cobalt (II), Iron (III) Complexes with Anthraquinone and s-Triazine Moieties, Taylor & Francis Group 39:455–461.
- YILDIZ E., CETİNKOL T., 2010. Synthesis and Characterization of Mono- and Dinuclear Metal Complexes with Novel Azo Compounds and their Dyeing Properties, Taylor & Francis Group 40:19–26.

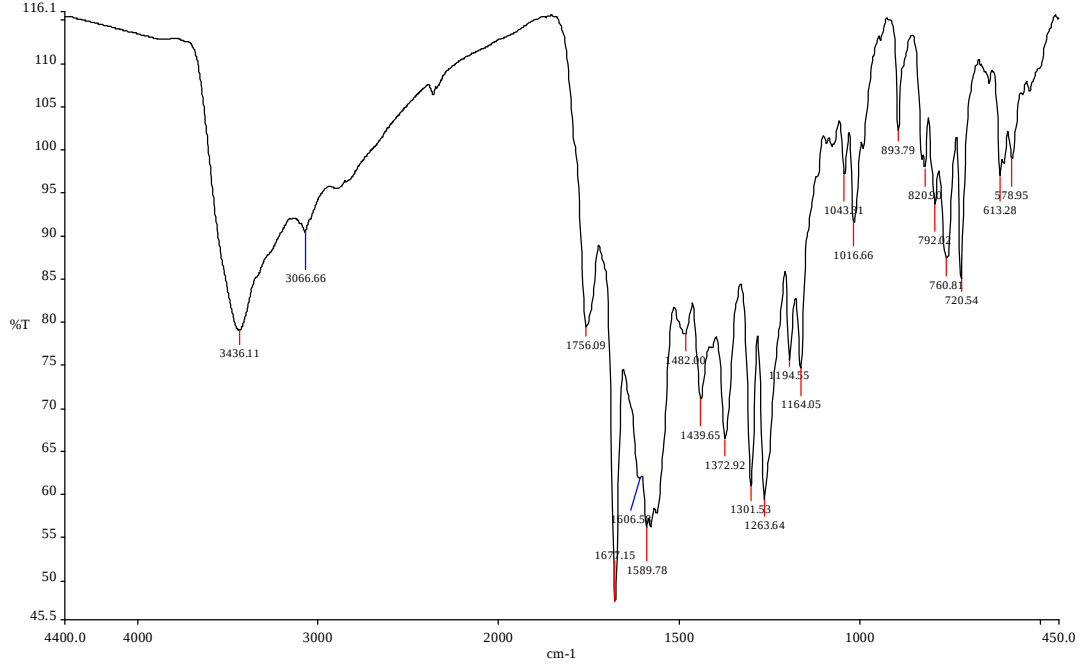
- YILDIZ E., BOZKURT G., 2009. Synthesis of Ru(III) and Al(III) Complexes Containing Anthraquinone Moiety and Interactions of the UV Radiations, Asian Journal of Chemistry Vol. 21, No. 5, 4047-4053.
- YOUNIS, B., STEFANIE W., & Jamshed I., Herbert Z., Christa E. M., Purinergic Signalling, 2008 .48 : 1130-9103.
- ZHANG, C., ZHANG, Z., FAN, M., YAN, W., 2007. Positive and negative Photochromism of novel spiro[indoline-phenanthrolineoxazines], Dyes and Pigments 76: 832-835
- WAINWRIGHT M., 2005. Phenothiazinium photosensitisers: V. Photobactericidal activities of chromophore-methylated phenothiazinium salts, Dyes and Pigments 73: 7-12.
- WANG, P.Y., WU, C.Y., 1997. Photochromic Behaviour of Some Phenoxanthraquinone Dyes in Solution and on Polyester Substrate, Dyes and Pigments, 35, 279-288.

ÖZGEÇMİŞ

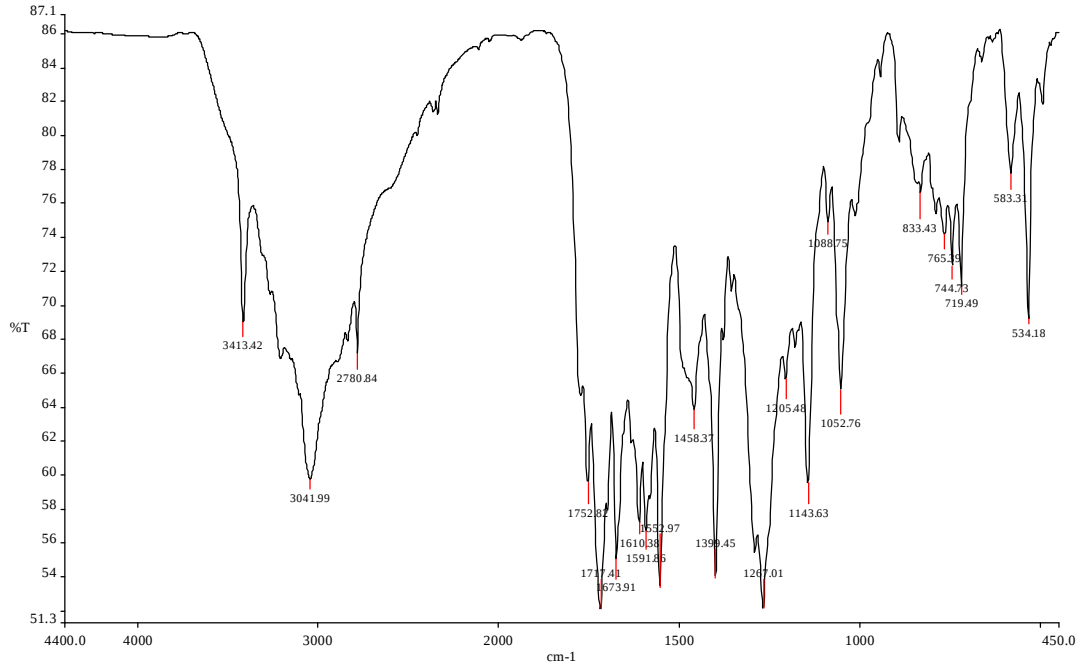
Adana'da doğdu. İlköğrenimini Necatibey İlkokulunda, orta öğrenimini Süreyya Nihat Oral İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini ise Ramazan Atıl Lisesinde tamamladı. 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Çukurova Üniversitesinde Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi sırasında konusu Antrakinin Grubu İçeren Bileşiklerin ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezleri, Tekstilde Kullanımları, Anti-Bakteriyel Mutajenik ve Teratojenik Özelliklerinin İncelenmesi olan TÜBİTAK, TBAG Araştırma Projesinde çalıştı (2007-2009). Yabancı Dili İngilizcedir.

EKLER

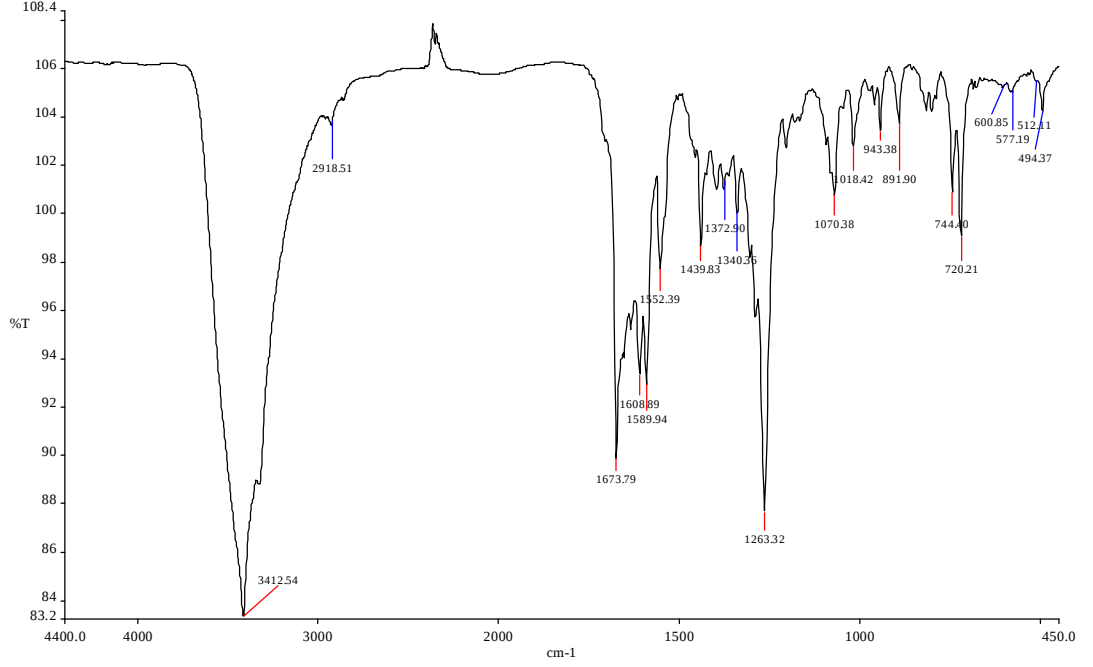
Ek 1: 1a Bileşiğinin IR Spektrumu



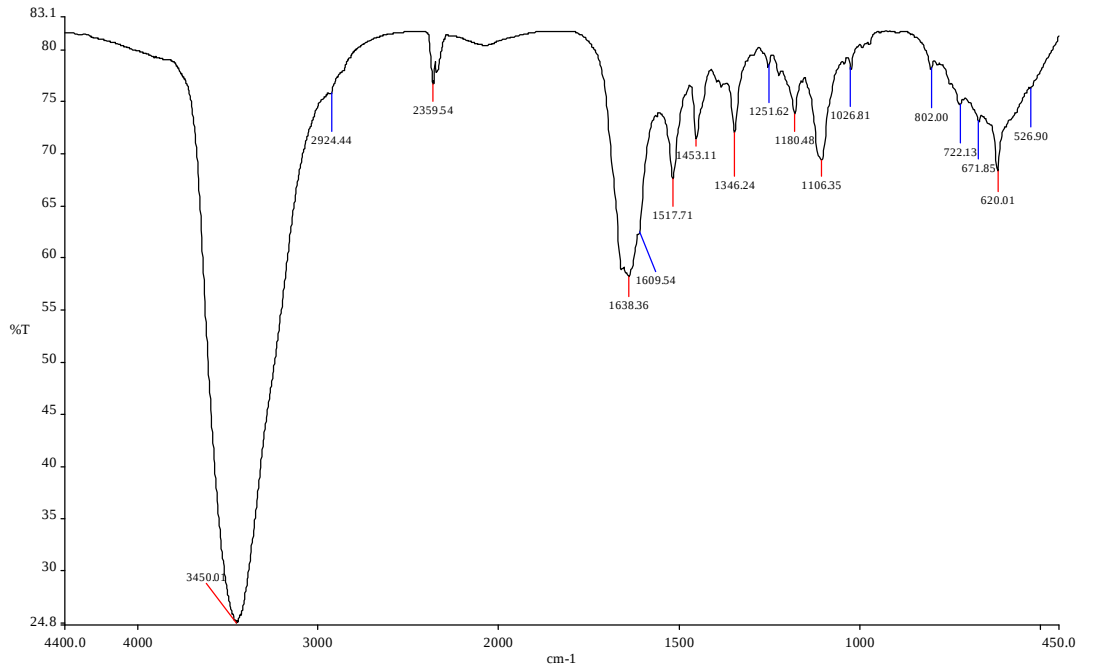
Ek 2: 1b Bileşiğinin IR Spektrumu



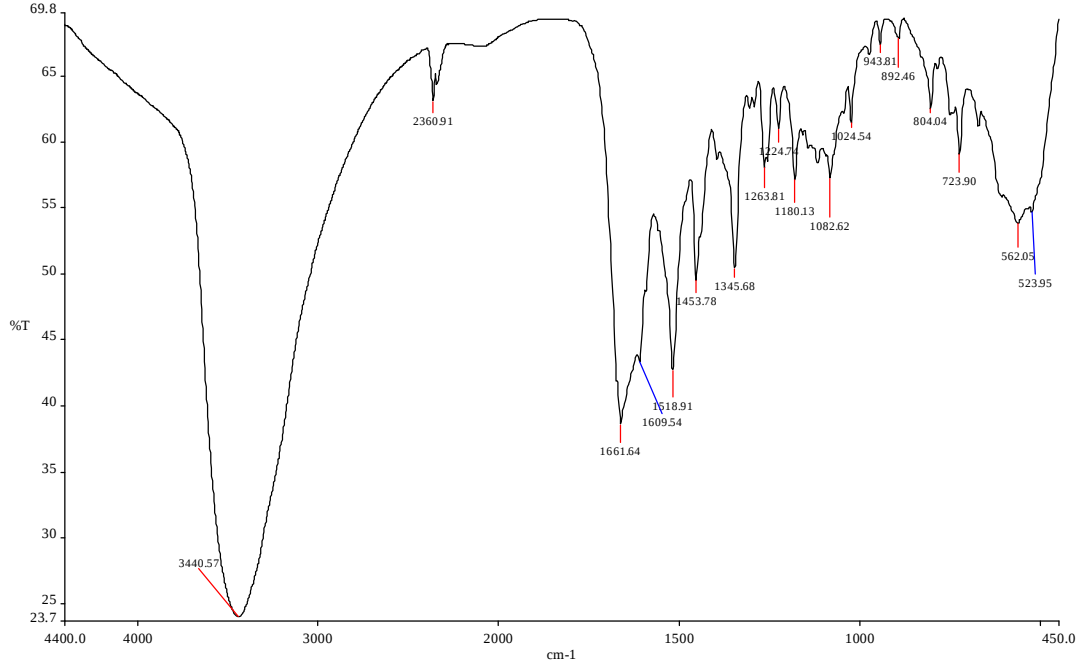
Ek 3: 1a-Co Bileşiğinin IR Spektrumu



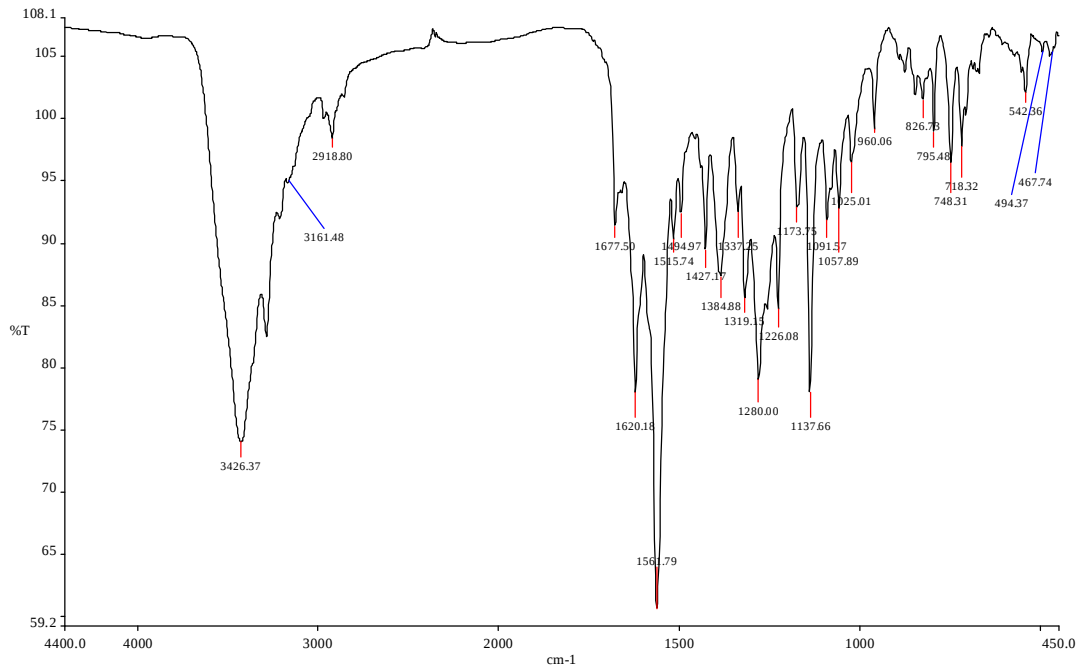
Ek 4: 1a-Fe Bileşiğinin IR Spektrumu



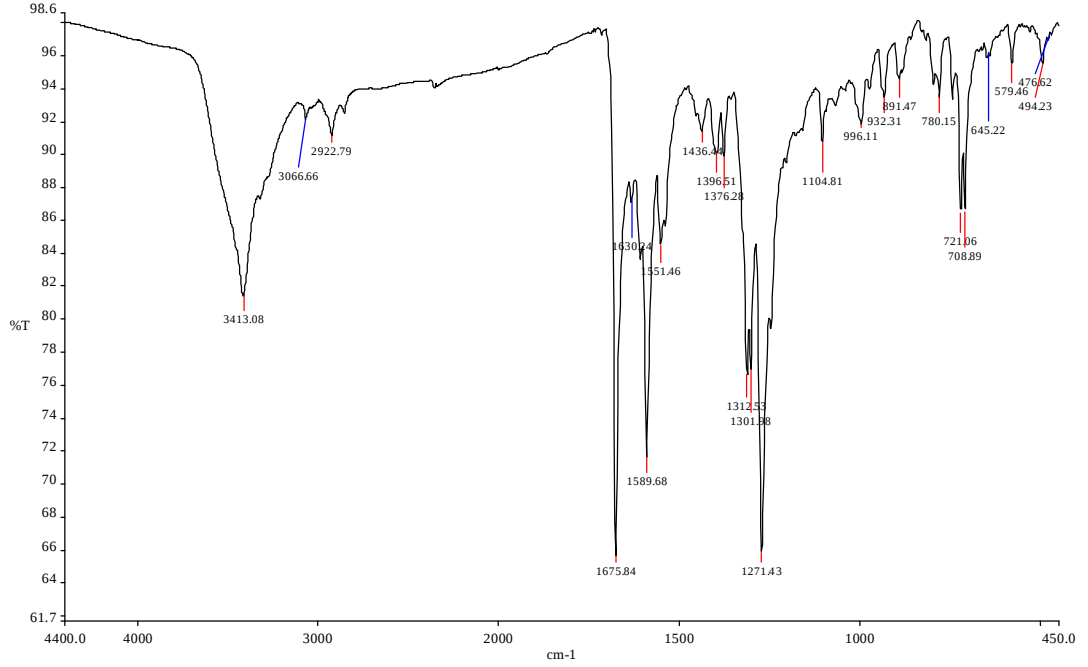
Ek 5: 1a-Cr Bileşiğinin IR Spektrumu



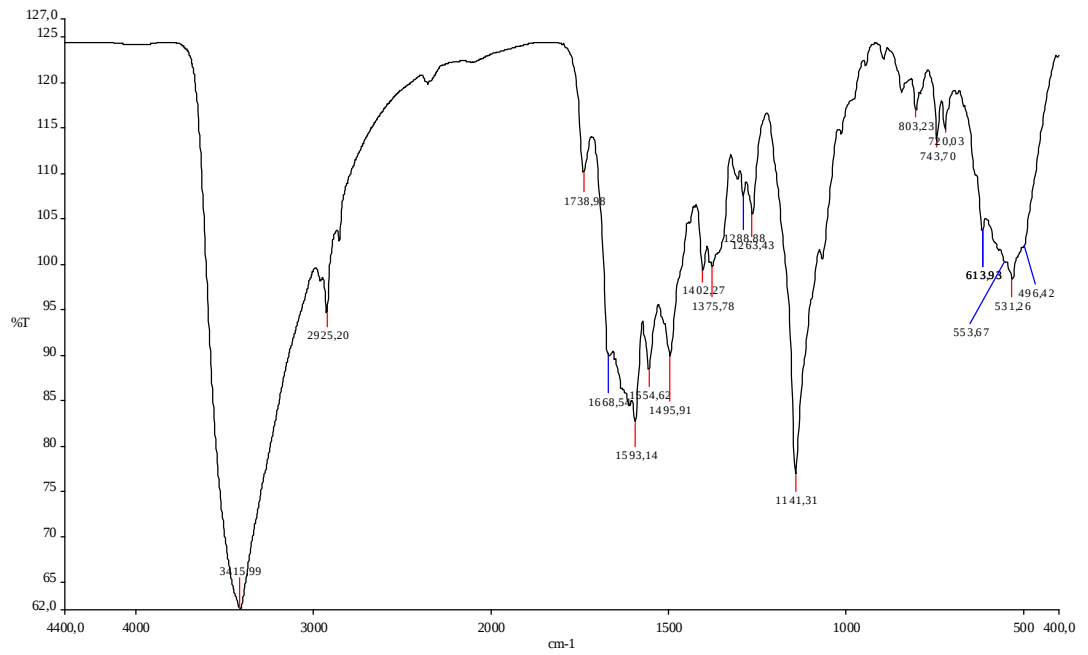
Ek 6: 1b-Co Bileşiğinin IR Spektrumu



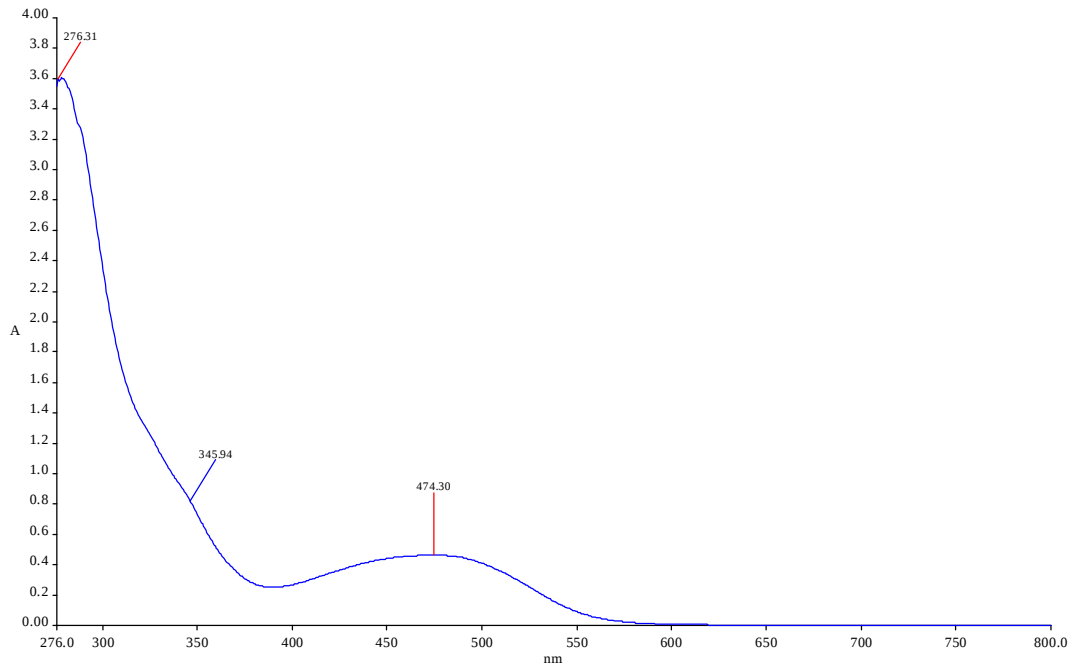
Ek 7: 1b-Fe Bileşiğinin IR Spektrumu



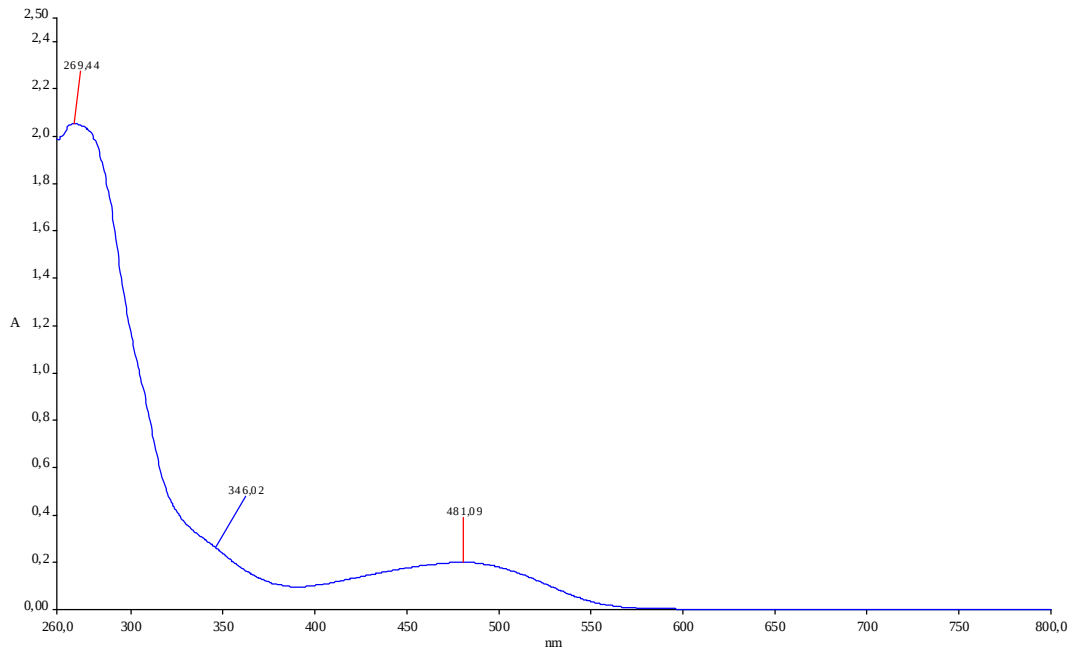
Ek 8: 1b-Cr Bileşiğinin IR Spektrumu



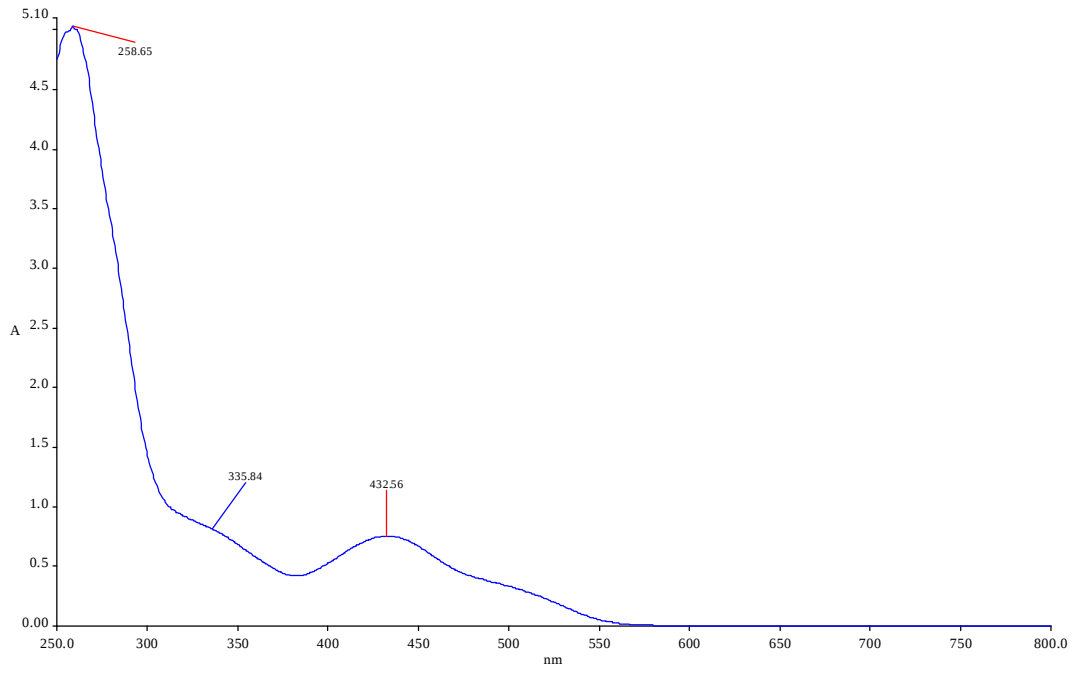
Ek 1: 1a Bileşiğinin UV Spektrumu



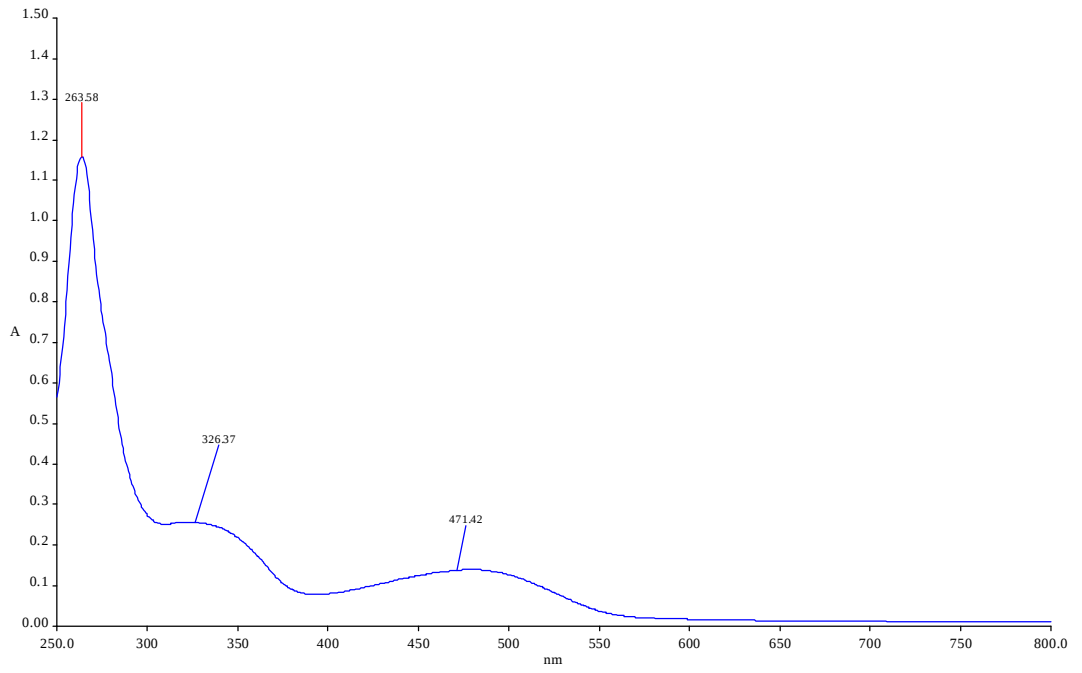
Ek 10: 1b Bileşiğinin UV Spektrumu



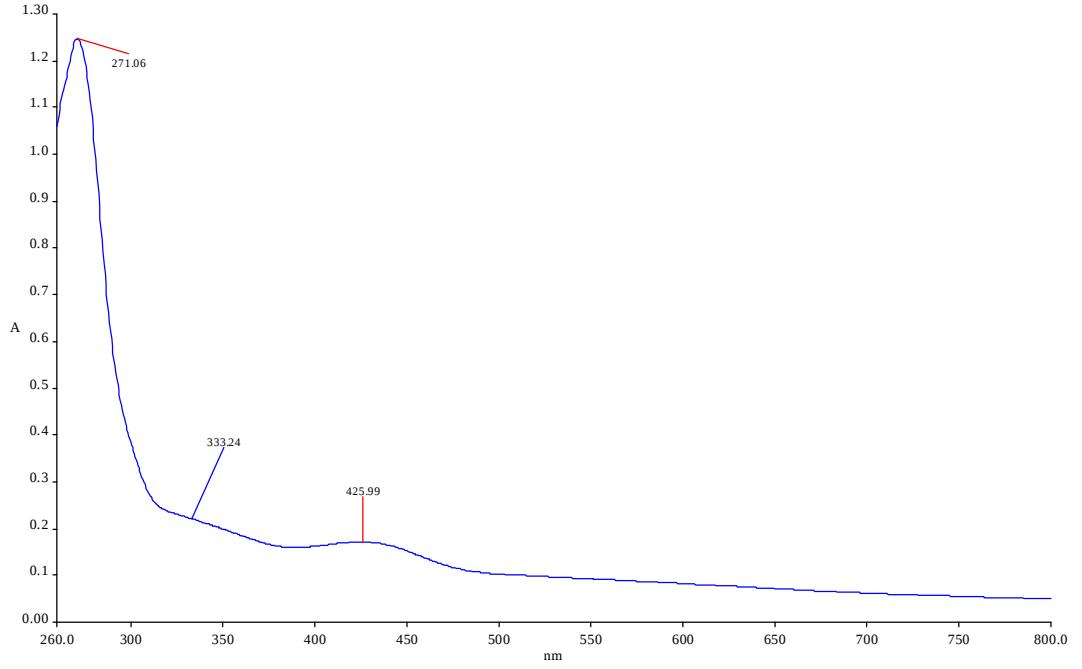
Ek 11: 1a-Co Bileşiğinin UV Spektrumu



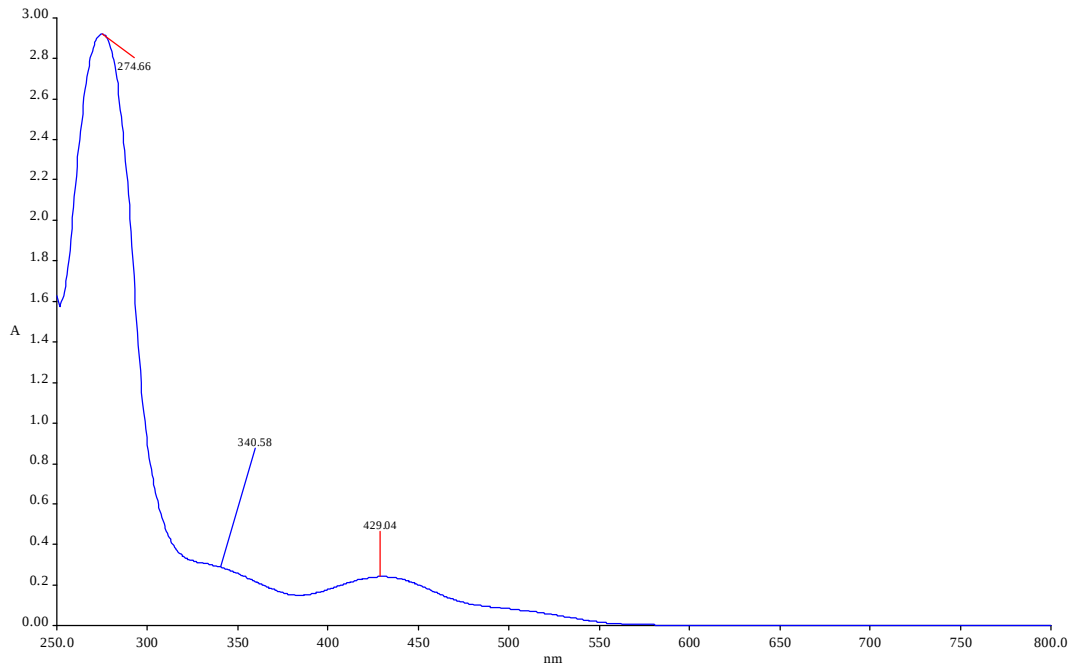
Ek 12: 1a-Fe Bileşiğinin UV Spektrumu



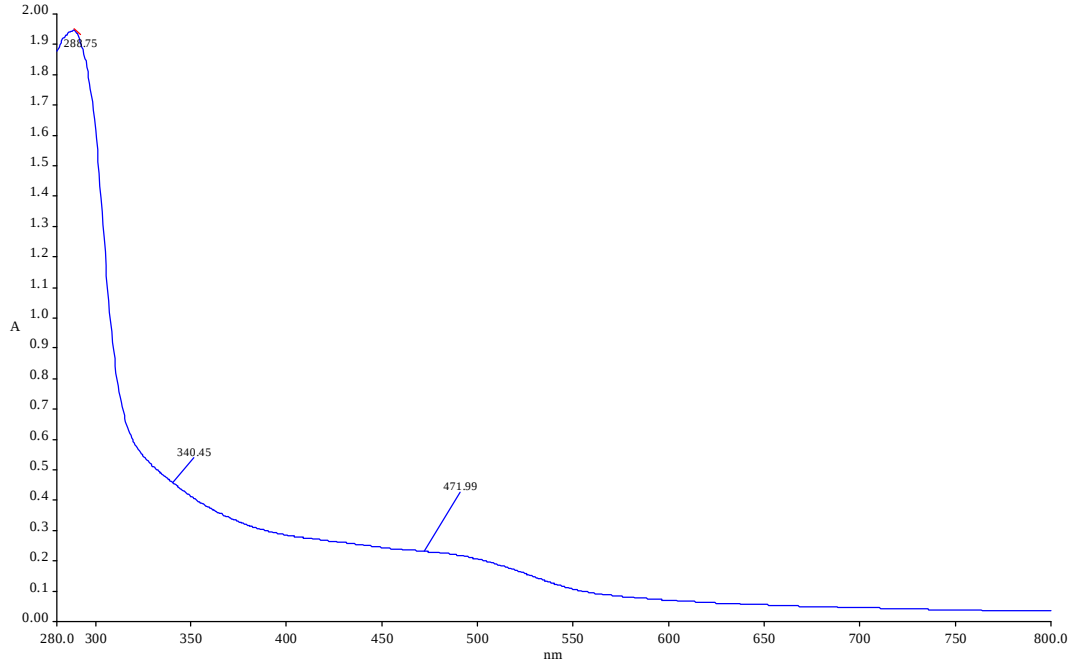
Ek 13: 1a-Cr Bileşiğinin UV Spektrumu



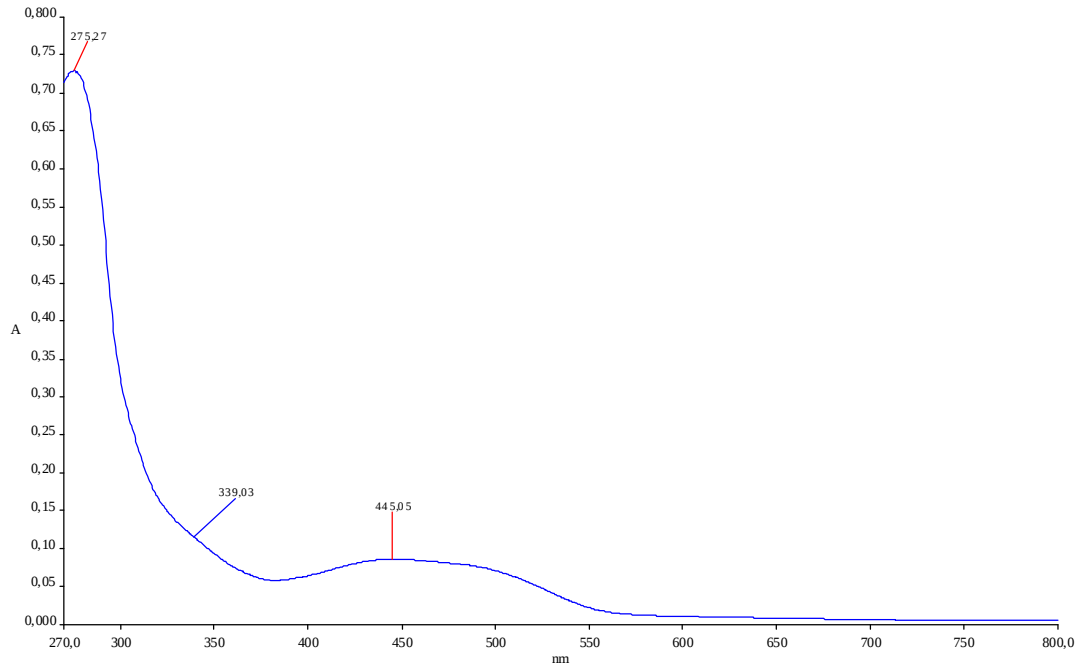
Ek 14: 1b-Co Bileşiğinin UV Spektrumu



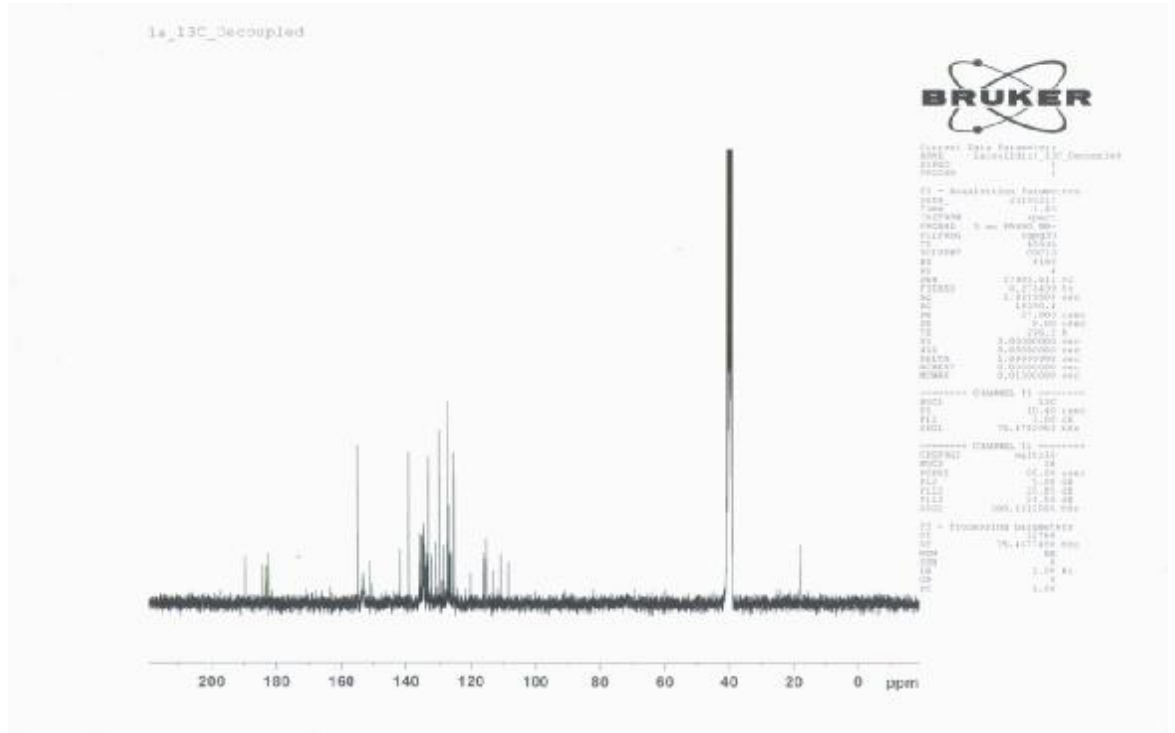
Ek 15: 1b-Fe Bileşığının UV Spektrumu



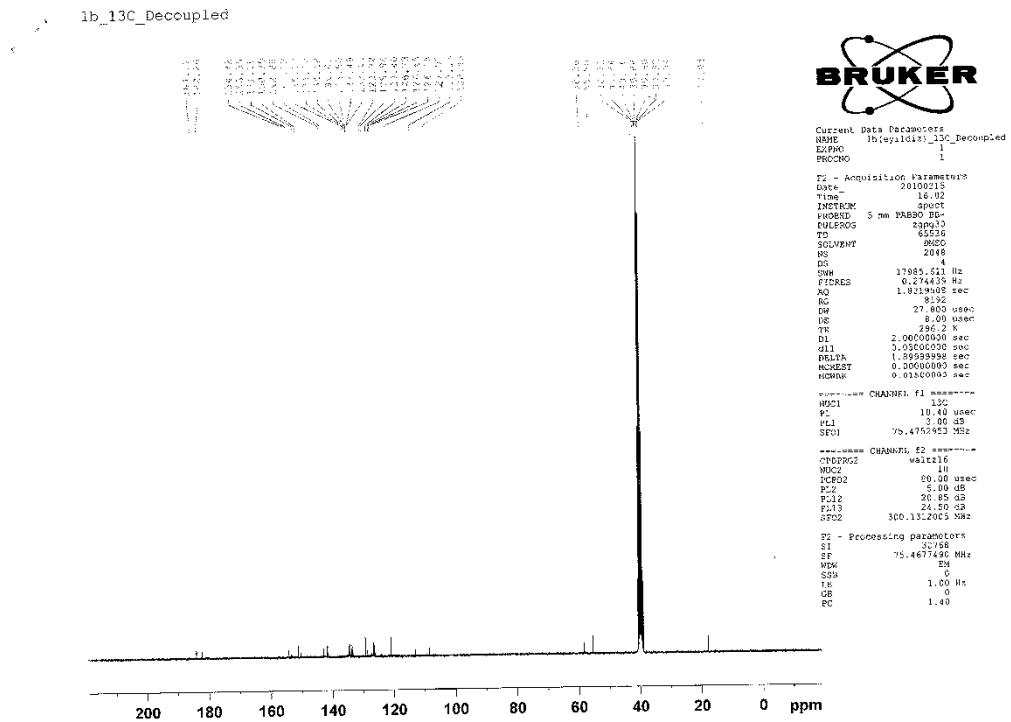
Ek 16: 1b-Cr Bileşığının UV Spektrumu



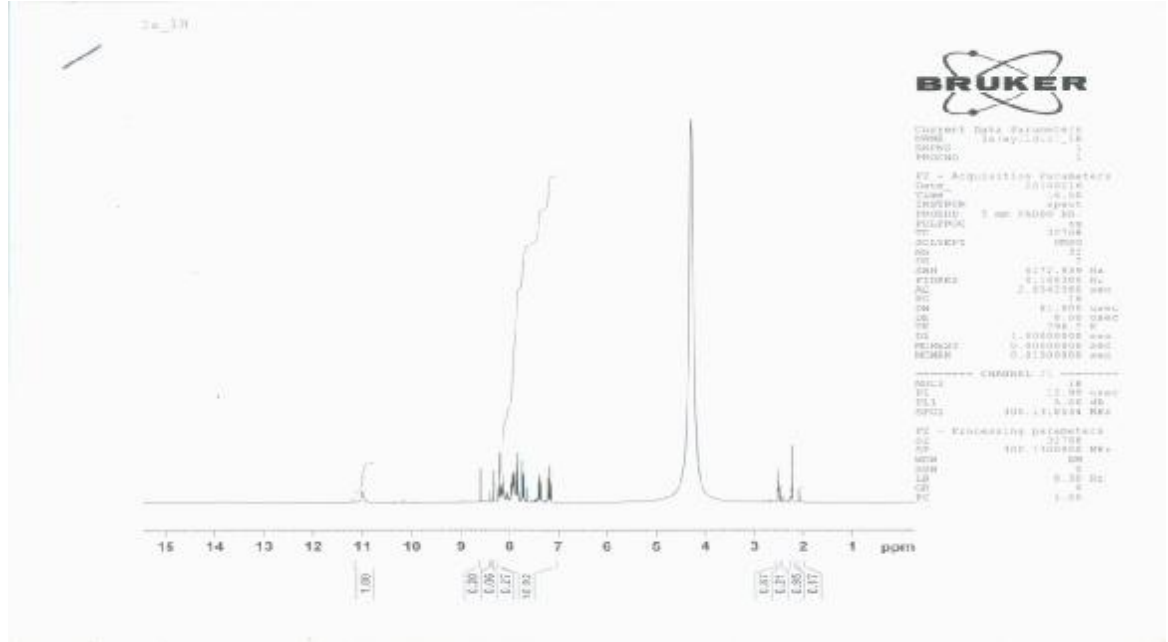
Ek 17: 1a Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



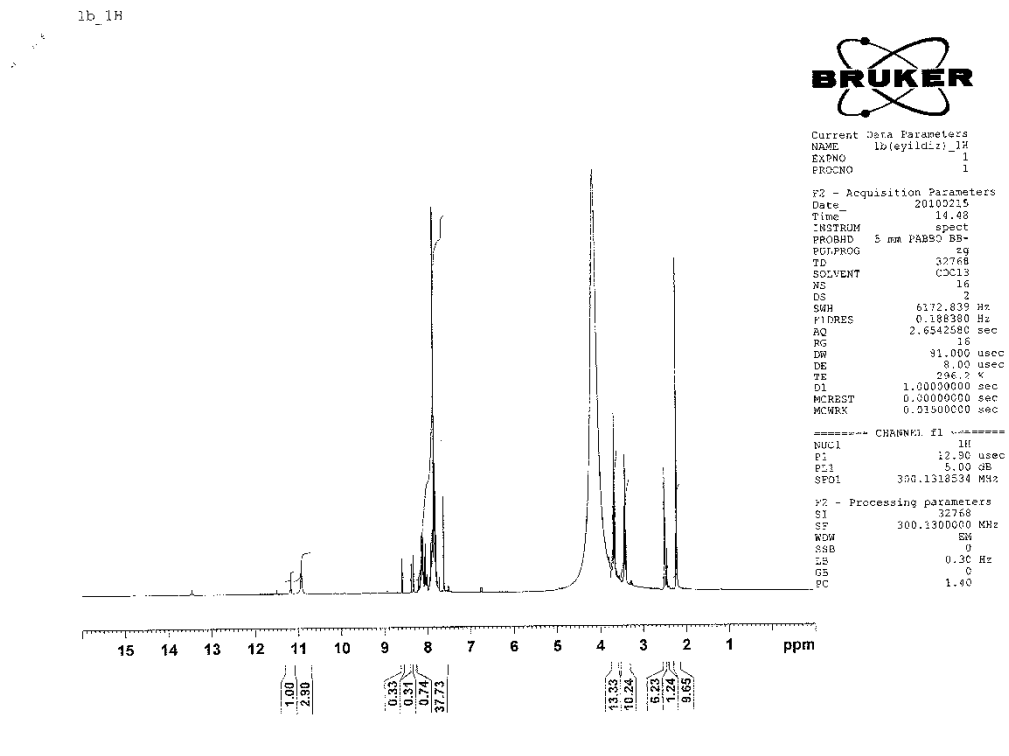
Ek 18: 1b Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek 19: 1a Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Ek 20: 1b Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Ek 21: 1a-Fe Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

