

131212

**BAZI 2-SÜBSTİTÜE ANİLİN VE BENZEN-1,3-DİOL
İLE MONOAZO BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZLENMESİ**

**Emel ERMiŞ
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Aralık – 2003**


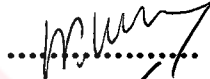
**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

131212


Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen “01 10 70” nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Emel Ermiş'in 'Bazı 2-Sübstitüe Anilin ve Benzen-1,3-diol ile Monoazo Bileşiklerinin Sentezlenmesi' başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **08.12.2003** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye	: Prof.Dr. Lale ZOR	
Üye	: Yrd.Doç.Dr. Nevin KANIŞKAN	
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd.Doç.Dr. Halil BERBER	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **10.12.2003**... tarih ve **40/1**... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****BAZI 2-SUBSTITÜE ANİLİN VE BENZEN-1,3-DİOL İLE MONOAZO
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLENMESİ****Emel Ermiş****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Yrd.Doç.Dr. Halil Berber****2003, 64 sayfa**

Bu çalışmada altı adet o-süstitüe anilin bileşiği ile benzen-1,3-diol bileşiği kullanılarak, monoazo boyar maddeleri sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı.

Çalışmanın ilk aşamasında bazı o-substitue anilin bileşikleri suda çözünür hale getirilmek için sülfolandı.

İkinci aşamada ise hem o-süstitüe anilin bileşikleri hem de suda çözünür anilin bileşikleri ile benzen-1,3-diolün azo kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilerek monoazo boyar maddeleri elde edildi.

Çalışmanın son aşamasında sentezlenen monoazo bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: o-süstitüe anilin, benzen-1,3-diol, monoazo boyar madde

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SYNTHESIS OF SOME 2-SUBSTITUE ANILINE AND
BENZENE-1,3-DIOL AND MONOAZO COMPOUNDS****Emel Ermiş****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Science
Chemistry Department****Supervisor: Asst. Prof. Dr. Halil Berber****2003, 64 pages**

In this study, dyestuffs of monoazo were synthesized by using six o-substitue aniline and benzene 1-3 diol compounds and characterized.

In the first step of the study, o-substitue aniline compounds were sulfonated in order to get them soluble in water.

In the second step, azo-coupling reaction was carried out between benzene-1,3-diol and both o-substitue aniline and water soluble aniline compounds. So, dyestuffs of monoazo were obtained.

In the last step, the structures of synthesized monoazo compounds were characterized by using spectroscopic methods.

Keywords: o-substitue aniline, benzene 1-3 diol, dyestuffs of monoazo

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması sırasında beni yönlendiren, bana yol gösteren ve bana karőı her zaman anlayıőlı davranan danışman hocam Sayın Yard.Doç.Dr. Halil BERBER'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için maddi destek sağlayan Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu yönetimine, bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen fakültesi Kimya Bölüm Baőkanı Sayın Prof.Dr. Lale ZOR'a ve tezimin değerlendirilmesinde jüri yesi olarak yer alan Sayın Yard.Doç.Dr. Nevin KANIŞKAN'a teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışma esnasında her zaman bana destek olan arkadaőlarım Arő.Gör. Yasemin SZEN, Arő.Gör. Gökçe ATALAN, Arő.Gör. Harun BCK, iėdem SEV ve tüm Kimya Bölümü asistanlarına; bana karőı her zaman özverili ve anlayıőlı olan aileme çok teşekkür ederim.

Emel ERMİŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Organik Bileşiklerde Renk	3
2. DİAZOLAMA ve AZO KENETLENME REAKSİYONLARI.....	6
2.1. Aromatik Aminlerin Diazolanma Reaksiyonları.....	6
2.1.1. Arendiazonyum Tuzlarının Substitusyon Reaksiyonları	8
2.2. Azo Kenetlenme Reaksiyonları	9
2.3. Aromatik Azo Bileşiklerinin Sentezleri İçin Diğer Yöntemler.....	12
2.4. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri	15
3. DENEYSEL KISIM.....	21
3.1. Materyal	21
3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler.....	21
3.1.2. Aletler ve Analizler.....	21
3.2. Sentezi Gerçekleştirilen Monoazo Bileşikleri.....	22
3.3. Yöntem.....	23
3.3.1. Sülfolama Reaksiyonu	23
3.3.1.1. Genel Yöntem.....	23
3.3.1.1.1. Anilinin Sülfolanması.....	23

3.3.1.1.2. 2-Aminofenolün Sülfolanması.....	24
3.3.2. Monoazo Bileşiklerinin Sentezi	25
3.3.2.1. Genel Yöntem.....	25
3.3.2.1.1. 2',4'-Dihidroksiazobenzen	26
3.3.2.1.2. 2',4'-Dihidroksi-4-sülfoazobenzen	27
3.3.2.1.3. 2,2',4'-Trihidroksiazobenzen	27
3.3.2.1.4. 2,2',4'-Trihidroksi-5-sülfoazobenzen	28
3.3.2.1.5. 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzen	28
3.3.2.1.6. 2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzen	29
3.3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Analizlerine Ait Spektrumlar	30
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	46
4.1. Sülfolama Ürünlerinin Yapılarının Aydınlatılması	46
4.2. UV-Visible Absorpsiyon Spektrumları.....	49
4.3. Infrared (IR) Spektroskopisi İle Monoazo Bileşiklerinin Yapı Karakterizasyonu.....	50
4.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi İle Monoazo Bileşiklerinin Yapı Karakterizasyonu.....	54
KAYNAKLAR.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Renkli katıların ışık absorpsiyonlarının şematik gösterimi.....	4
1.2. Çözeltideki üç boyanın absorpsiyon spektrumu.....	5
1.3. Absorpsiyon bandlarında dalga boyu kaymaları ve absorpsiyon katsayısı değişiklikleri için tasarlanan şema.....	6
2.1. Arilaminden diazonyum oluşumuna ait genel reaksiyon.....	7
2.2. Diazolama reaksiyon mekanizması.....	8
2.3. Diazonyum tuzlarının süstitüsyon reaksiyonları.....	9
2.4. Azo kenetlenme reaksiyonu.....	9
2.5. a)Fenoksit iyonu oluşumu b)Diazohidroksit ve diazotat iyonu oluşumu	10
2.6. Aminyum tuzu oluşumu.....	11
2.7. Orto konumunda azo kenetlenme reaksiyonu.....	11
2.8. Chloramin Yellow'un dehidrojenasyon ile elde edilmesi.....	12
2.9. Azo bileşiği eldesi için bir başka reaksiyon örneği.....	13
2.10. Wittig reaksiyonu ile azo bileşiğinin eldesi.....	14
2.11. Oksidatif azo kenetlenme reaksiyonu.....	15
2.12. Azobenzen türevlerinin termal Z→E izomerizasyonunun dönme ve çevrilme geçiş durumları.....	16
2.13. 2,2'-azonaftalin için C-N tekli bağı etrafındaki dönme.....	17
2.14. Azobenzenin konjuge asidi.....	17
2.15. 4-diaminoazobenzenin konjuge asitleri ve pK _a değerleri.....	18
2.16. 1-fenilazo-2-naftolün azo-hidrazon tautomerleri.....	19
2.17. Naftalin Orange I ve Naftalin Orange G.....	20
3.1. 2',4'-dihidroksiazobenzenin UV spektrumu.....	31
3.2. 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzenin UV spektrumu.....	31
3.3. 2,2',4'-trihidroksiazobenzenin UV spektrumu.....	32
3.4. 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzenin UV spektrumu.....	32
3.5. 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzenin UV spektrumu.....	33
3.6. 2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzenin UV spektrumu.....	33

3.7. 4-aminobenzensulfonik asidin IR spektrumu	34
3.8. 3-amino-4-hidroksibenzensulfonik asidin IR spektrumu	34
3.9. 2',4'-dihidroksiazobenzenin IR spektrumu	35
3.10. 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzenin IR spektrumu	35
3.11. 2,2',4'-trihidroksiazobenzenin IR spektrumu	36
3.12. 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzenin IR spektrumu	36
3.13. 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzenin IR spektrumu	37
3.14. 2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzenin IR spektrumu	37
3.15. 4-aminobenzensulfonik asidin NMR spektrumu	38
3.16. 3-amino-4-hidroksibenzensulfonik asidin NMR spektrumu	39
3.17. 2',4'-dihidroksiazobenzenin NMR spektrumu	40
3.18. 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzenin NMR spektrumu	41
3.19. 2,2',4'-trihidroksiazobenzenin NMR spektrumu	42
3.20. 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzenin NMR spektrumu	43
3.21. 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzenin NMR spektrumu	44
3.22. 2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzenin NMR spektrumu	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Monoazo bileşiklerinin λ_{\max} değerleri.....	49
---	----



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- I_0 : Gelen ışımının şiddeti
 I : Absorpsiyondan sonra çözültiden çıkan ışımının şiddeti
 E : Absorpsiyon
 ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı
 d : Işık yolu
 c : Derişim
 λ_{\max} : Maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu
 ρ_m : Bağ uzunluğu
 ppm : Kimyasal kayma değeri



1. GİRİŞ

Azo bileşikleri 1858'de P. Griess tarafından keşfedilmiştir. Bu bileşikler sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarına bağlı azo grupları ($—N=N—$) içeren yapılardır. Bu grupların sayısına bağlı olarak bileşikler mono-, di-, tri-, tetrakis- (vb.) azo bileşikleri olarak adlandırılır[1].

Azo bileşikleri, iki aromatik halka azo grubuyla birbirine bağlanmış olduğundan ve bu nedenle konjugasyon arttığından dolayı genellikle parlak renkli bileşiklerdir. π elektronlarının delokalizasyonu arttığından dolayı ışığın absorpsiyonu görünür bölgede meydana gelir. Azo bileşikleri, parlak renkli bileşikler oldukları ve nispeten daha ucuz çıkış maddelerinden sentezlenebildikleri için boya olarak çok sık kullanılırlar[2].

İlk azo boyar maddeleri, Anilin Sarısı 1861'de Ch. Méne tarafından ve Bismark Kahverengisi 1863' de C. Martius tarafından üretilmiştir. İlk boyalar iki farklı basamakta diazolama ve azo eşlenme yoluyla üretilmiştir[1].

Azo bileşikleri ticari olarak tercih edilen bin bileşik arasında en geniş boya grubunu oluşturur. Azo boyaları doğal ve her lifli yapıyı renklendirmek ve geniş bir skalada non-tekstil sübstratları ve çözücülerini renklendirmek amacıyla keşfedilmiştir. Böyle boyaların büyük bir kısmı temel olarak azo kromoforuna sahip arilazonaftollerin türevleridir[3]. Genellikle, boyayı suda çözünebilir duruma getirebilmek için sülfonik ve karboksilik asit grupları bulunur[4].

Geçen otuz yılda, temeli heterosiklik sistemlere dayanan azo boya kimyası alanında önemli buluşlara işaret edilmiş ve bu tür türevlerin sentez çalışmaları rapor edilmiştir[5-9]. Heterosiklik temelli azo boyaları, sadece poliester tekstiller için boya olarak özellikle önemli değil, aynı zamanda onlardan fotodinamik terapi, laserler, fonksiyonel boya uygulamaları gibi non-tekstil uygulamalarda da yararlanılması bakımından da önemlidir[10-13]. Yapılan bir çalışmada, diazo bileşeni olarak çeşitli sübstitüe 2-aminothiazol kullanılarak heterosiklik temelli bazı yeni monoazo boyalarının sentezleri ve bunların organik çözücülerdeki ve poliester üzerinde spektral karakteristiklerinin değerlendirilmesi tanımlanmıştır[14].

Bazı renklendiricilerden, çeşitli polimerleşme reaksiyonları yoluyla fonksiyonel polimerler için monomer olarak yararlanılabileceğinden dolayı bifonksiyonel renklendiricilerin tasarlanması ve sentezlenmesi son yıllarda önemli ölçüde dikkat çekmektedir[15-17].

Azo bileşiklerden boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal olarak da yararlanır[18-20]. Son zamanlarda, pekçok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafıza ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir[21]. Bu bileşikler mekanistik ve sentetik organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır[22-23].

Azo bileşiklerini böylesine önemli kılan uygulama alanlarından bir tanesi de polimer sentezidir. Aromatik azo birimlerini içeren polimerlerin tasarlanması ve sentezlenmesi birkaç araştırma alanında önemli derecede ilgi çekmektedir[23-30]. Yüksek konjuge azobenzen grupları etkili non-linear optik (NLO) kromoforlar olarak davranabilir. NLO azo polimerlerinin bir türü geçen on yılda keşfedilmiştir[23-27]. Diğer taraftan, azo polimerler çeşitli fotonik uygulamalarda mümkün olan kullanımlarından dolayı çok dikkat çekmektedir[31].

Bahsi geçen bu uygulamalara ilave olarak azo bileşiklerinin metallerle kompleksleri de bulunmaktadır. Monoazo bileşiklerinin metal kompleksleri çoğunlukla protein ve poliamid liflerin boyanması için üç değerlikli krom ve kobalt kompleksleri olarak yararlıdır. Metal kompleks boyalar tekstillerin renklendirilmesine ek olarak, boyalarda, yazıcı ve elle yazmak için kullanılan mürekkeplerde ve tahtaların boyanmasında boya inceltici madde olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, azo boyaları metal iyonlarının kompleksometrik titrasyonlarında da kullanılır[1].

Azo boyar maddelerinin pamuk, yün ve ipek gibi sentetik lifleri boyama yeteneğinin yanı sıra tıp alanında da önemli kullanımları mevcuttur. Tıpta kullanımı olan önemli iki azo boyası Congo Red ve Evans Blue'dır. Evans Blue kan hacmi ölçümü için teşhis edici bir yardımcı olarak kullanılırken, Congo Red karaciğer ve böbrekteki amyloid büyüklükleri saptamak için kullanılır[32].

Azo bileşiklerinin sözü edilen bu yararlı kullanımlarının aksine sağlık açısından zararlı olduğunu kanıtlayan yayınlar da bulunmaktadır. Nispeten basit azobenzenlerin genetik toksikolojik değerlendirmeleri üzerine yapılmış bilimsel

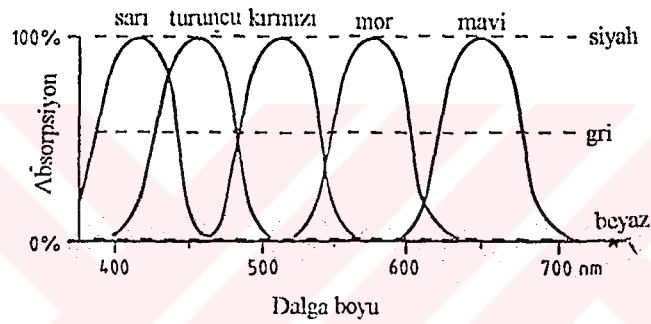
literatür çalışmasından 4-nitrozobenzen ve 3-metoksi-4-nitrozobenzen gibi hidrofobik (su sevmeyen) monoazobenzenlerin güçlü mutajenler olduğu açıktır[33]. Uluslararası Kanser Enstitüsü tarafından yürütülen bir çalışmada, fareye ağızdan verilen azobenzenin kanserojen etki yarattığı belirtilmiştir[34]. Benzer bir çalışmada, 4-aminoazobenzen fareye ağızdan verildikten sonra farede karaciğer tümörlerinin olduğu gözlenmiştir[35]. Fareler üzerindeki belli başlı uygulamalarda farelerde karaciğer tümörlerinin gözlenmesi ve pek çok türde kanserojenik etkisinden dolayı, o-aminoazotoluenin insan sağlığı açısından önemli bir risk oluşturduğu ifade edilmektedir[36].

Bu çalışmanın temeli yukarıda bahsedildiği gibi uygulama alanı oldukça geniş olan bazı monoazo bileşiklerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması üzerine kurulmuştur. Yapılan çalışmanın amacı doğrultusunda yukarıda sözü edilen önemli özelliklere sahip monoazo boyar maddeleri sentezlenerek, uluslararası literatüre ve çevresel, tekstil, kimyasal, tıbbi teknolojilere katkıda bulunacağı öngörülmüştür.

1.1. Organik Bileşiklerde Renk

Renk vizyonu bir çeşit fiziksel, kimyasal, psikolojik ve fizyolojik işlemleri temel alır. İnsanoğlu için elektromagnetik spektrumun görünür bölge kısmı 400-700 nm dalga boyu aralığıdır. Işık gaz, sıvı ve katılar tarafından tamamen ya da kısmen absorbe edilir veya hiç absorbe edilmez. Absorbe edilemeyen kısım ise yayımlanarak geri yansır. Işık kaynağından çıkan ışık ve yansıyan ve yayılan ışık insan gözündeki retinaya ulaşır. Burada, 400-700 nm dalga boyuna sahip ışıkla fotokimyasal bir reaksiyon başlar ve sırasıyla görünen pigmentlerde birçok bağımsız ışık reaksiyonu oluşur. Göz ve beyin arasındaki bilgi transferi ile bu işlem görüntü şeklinde sonuçlanır. Görünür bölgedeki enerji dağılımı, dünya üzerine gelen güneş ışınlarınınkiyle karşılaşan elektromagnetik ışınlar tam yansıma ile ve dağılma yoluyla bütün görünür ışığı yansıtan bir katıya ulaşırsa, bu insan gözüyle beyaz renk olarak algılanır. Diğer taraftan, katı bütün ışığı absorplarsa, bu siyah renk olarak algılanır. 400-700 nm arasındaki tüm ışığın sabit kısmı absorplanırsa, bu gri renk olarak ortaya çıkar. Beyaz, gri ve siyah akromatik

renkler olarak adlandırılır. Bunlar 400-700 nm arasındaki sabit absorpsiyonla tanımlanır (Şekil 1.1). Akromatik renklere karşıt olarak, kromatik renklere sahip olan katılar görünür spektrumda bir ya da birden fazla absorpsiyon bandları gösterirler. Eğer absorpsiyon bandları görünür bölgenin kısa dalga boyu (400-430 nm) kısmında lokalize olmuşsa gelen ışının bu kısmı absorbe edilir. Geri kalan spektrum yansır ve cisim göze sarı olarak görünür. Benzer şekilde, 430-480 nm, 480-550 nm, 550-600 nm ve 600-700 nm aralıklarındaki absorpsiyon bandları cisimlerin göze sırasıyla portakal rengi, kırmızı, mor ve mavi olarak görüldüğünü ifade etmektedir. Yeşil görünen cisimler iki absorpsiyon bandı 400-450 nm ve 580-700 nm tarafından karakterize edilir[1].

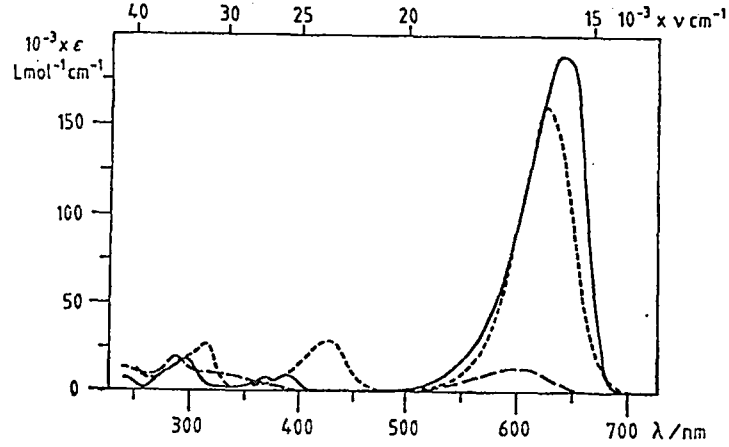


Şekil 1.1. Renkli katıların ışık absorpsiyonlarının şematik gösterimi

----- akromatik renkler
 ————— kromatik renkler

Rengin insan gözüyle algılanması için sadece dalga boyu (veya dalga sayısı) ile ilgili absorpsiyon maksimumunun konumu önemli değil, aynı zamanda bandın şekli de önemlidir. Band genişliği ne kadar küçük ve yüksekliği ne kadar keskin olursa renk o kadar parlak ve net gözlenir. Şekil 1.2' de iki mavi ve bir yeşil rengin spektrumu gösterilmektedir. Görüldüğü gibi İndigonun 580-600 nm bölgesinde geniş bir bandı (yarı genişlik ~ 100 nm) ve 400-520 nm bölgesinde zayıf ikinci bandı vardır, bu yüzden rengi mat bir mavidir. Michler's Hydrol görünür bölgede ($\lambda_{max} = 647$ nm; yarı genişlik ~ 50 nm) tekli daha dar bir bandla karakterize edilen difenilmetin boyasıdır. Bu nedenle rengi çok parlak mavidir. Üçüncü spektrum Malakit yeşilidir ve görünür bölgede iki bandla karakterize

edilir. Bu iki band indigoya zıt olarak nispeten dardır ($\lambda_{\max} = 621$ ve 427 nm; yarı genişlik ~ 60 ve 40 nm) ve bu boya yeşil olarak görünür. İndigonun absorpsiyonu diğer iki boyanınkinden çok daha zayıftır (daha küçük molar absorpsiyon katsayısı, ϵ) [1].



Şekil 1.2. Çözeltideki üç boyanın absorpsiyon spektrumu (Fabian ve Hartmann, 1980)

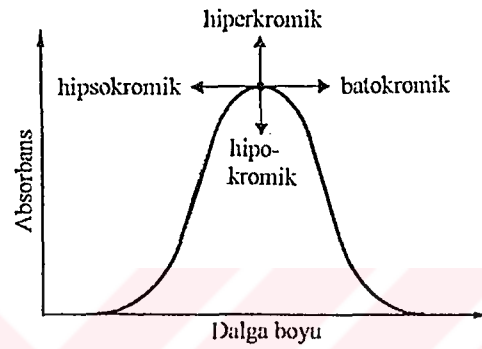
- Indigo (HCCl_3 ' de)
- Michler's Hydrol (suda)
- Malakit yeşili (suda)

Renkli bir bileşiğin endüstriyel uygulaması sadece dalga boyuyla ilişkili olarak absorpsiyonun konumuna değil, aynı zamanda boya derişiminin bir fonksiyonu olarak band şiddetine de bağlıdır. Absorpsiyon şiddeti Lambert-Beer yasasına göre aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\log I_0 / I = E = \epsilon d c$$

Teknik boyalarda ϵ değerleri 10^4 ' den, 10^5 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ den daha büyük değerlere kadar değişir. Özellikle yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip boyalar (örneğin; triarilmetin boyalar: $\epsilon \geq 100\,000$) daha etkilidir (boyanın molu başına elde edilebilir renk dayanıklılığı açısından) ve bu yüzden ekonomiktir. Buna karşılık olarak, antraquinon boyalarının yüksek fiyatları sadece pahalı ara ürünler olmalarından değil aynı zamanda nispeten daha düşük absorpsiyon katsayılarından kaynaklanmaktadır [1]

Endüstriyel boyar madde araştırmasında, aynı temel yapıya sahip ancak farklı konumlarda substituent içeren renkli bileşikler sentezlenmiştir. Doğal olarak bu bileşiklerin absorpsiyon spektrumları farklılık göstermiştir. Bu durumda bandın konumunda ve şiddetinde meydana gelen değişiklikler Şekil 1.3’ de belirtilmektedir. Absorpsiyon spektrumunun daha uzun veya daha kısa dalga boyuna kayması sırasıyla, batokromik ve hipsokromik kaymalar olarak adlandırılır. Absorpsiyon katsayısı (ϵ)’ nin büyüklüğündeki bir artma ve azalma sırasıyla hiperkromik ve hipokromik değişiklikler olarak ifade edilir[1].



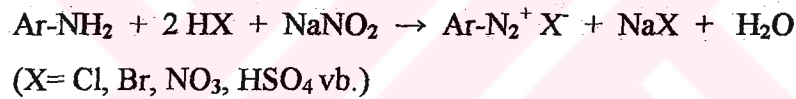
Şekil 1.3. Absorpsiyon bandlarında dalga boyu kaymaları ve absorpsiyon katsayısı değişiklikleri için tasarlanan şema

2. DİAZOLAMA VE AZO KENETLENME REAKSİYONLARI

2.1. Aromatik Aminlerin Diazolanma Reaksiyonları

Birincil alifatik aminler ve birincil arilaminler nitrozasetle diazolama olarak bilinen reaksiyonu verirler. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürünler kararsız diazonyum tuzları olarak adlandırılırlar. Alifatik diazonyum tuzları çok daha kararsız oldukları için düşük sıcaklıklarda bile hemen bozunurlar. Aromatik diazonyum tuzları da çok kararlı olmamakla birlikte, alifatik diazonyum tuzlarına göre daha kararlıdır[2].

Bir aromatik birincil aminin diazolanması, pratik olarak bütün azo boyalarının üretildiği iki reaksiyon adımının ilkidir. Genellikle aminin sulu çözeltisi, mineral asit varlığında sodyum nitritin etkisiyle yaklaşık 0 °C sıcaklıkta diazonyum iyonuna dönüştürülür. Şekil 2.1'deki genel reaksiyona göre mineral asidin en az iki eşdeğeri sorunsuz bir reaksiyon için yeterlidir[1].

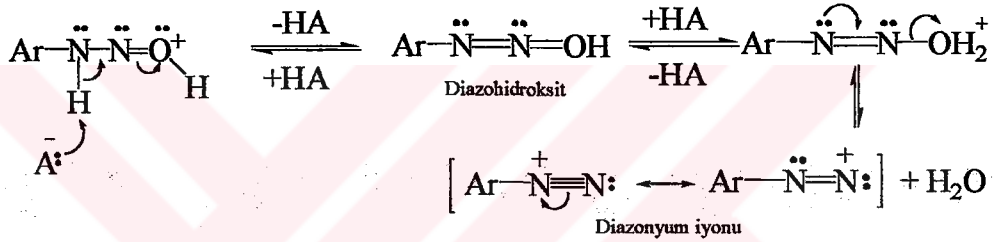
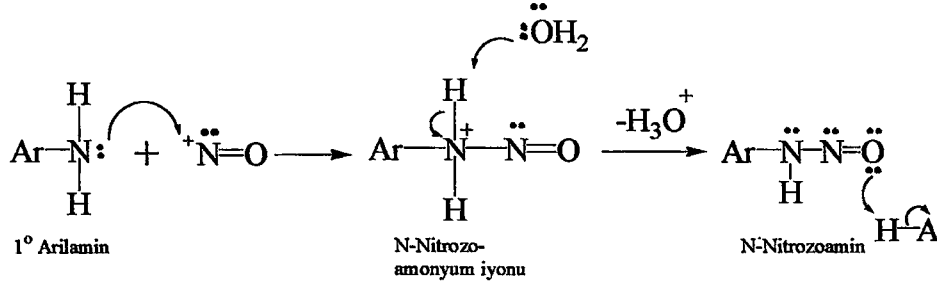
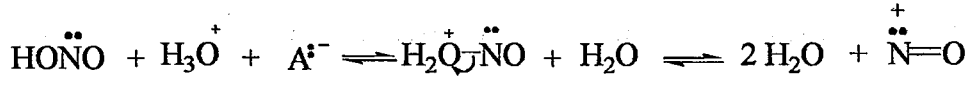


Şekil 2.1. Arilaminden diazonyum oluşumuna ait genel reaksiyon

Aşırı derecede zayıf bazik aminlerle diazolama %90-96'lık H₂SO₄ ile gerçekleştirilir. Diazolama maddesi kolaylıkla oluşturulan nitrosil sülfürik asit (HSO₄NO)' dir. Ancak, 2,4-dinitro-6-halojenanilinlerin diazolanmaları yüksek nitrosil sülfürik asit konsantrasyonlarında tehlikelidir ve patlayabilir[37].

Aromatik aminlerin diazolama reaksiyon mekanizması aslında Hughes, Ingold ve Ridd tarafından 1958 yılında açıklanmıştır[38]. Birincil aminin diazolanması bir dizi basamakta gerçekleşir. Amino gruplarının nitrozasyonu diazolanmada temel basamaktır. Nitroz asit, güçlü bir asit etkisiyle nitrozonyum iyonları (NO⁺)' na dönüşür. Bu iyonlar aminin azot atomuyla reaksiyona girer ve bir ara ürün olarak kararsız N-nitrozoamonyum iyonunu verir. Bu ara ürün de bir proton kaybeder ve N-nitrozoamine dönüşür. Sonra, N-nitrozoamin, keto-enol

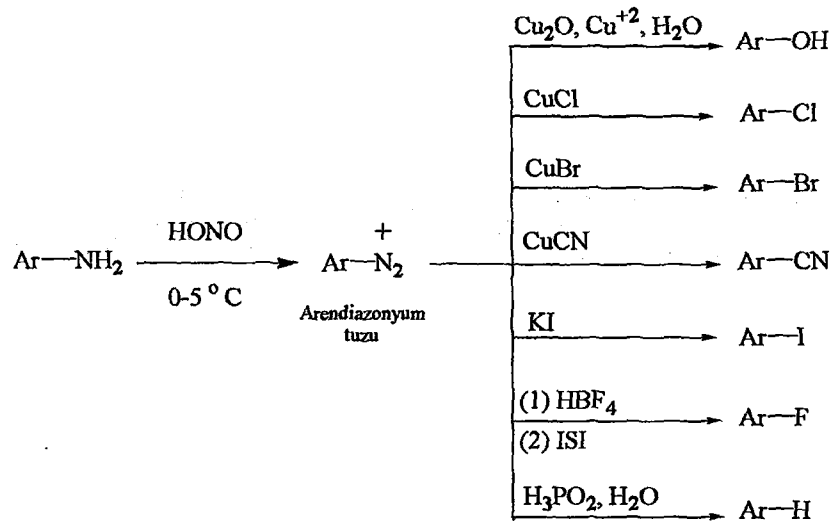
tautomerleşmesine benzer şekilde diazohidroksite tautomerleşir. Diazohidroksit de asit varlığında bir su molekülü kaybederek diazonyum iyonunu oluşturur[2]. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.2'de gösterilmiştir:



Şekil 2.2. Diazolama reaksiyon mekanizması

2.1.1. Arendiazonyum Tuzlarının Sübtütüsyon Reaksiyonları

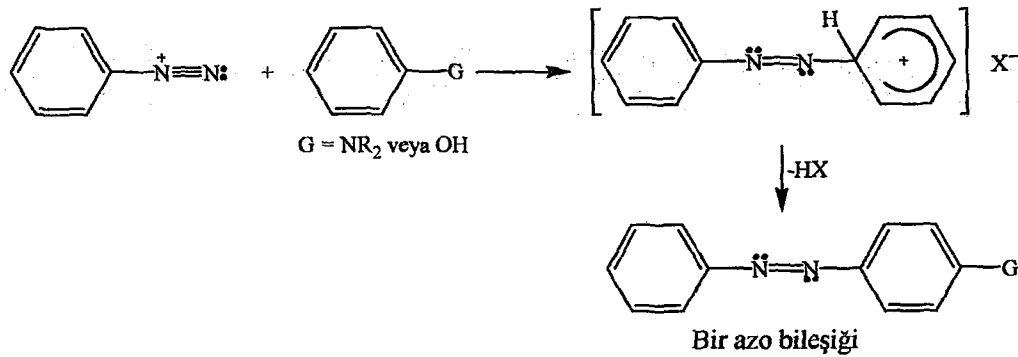
Birincil arilaminlerin diazolama reaksiyonları oldukça önemlidir. Çünkü diazonyum grubu ($-\text{N}^+\equiv\text{N}$), diazonyum tuzu izole edilmeden, diğer fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilir. Bu nedenle diazonyum tuzları aromatik bileşiklerin sentezi için çok kullanışlı ara ürünlerdir. Sübtütüsyon reaksiyonu için karışıma CuCl , CuBr , KI , vb. gibi reaktifleri ilave etmek ve karışımı hafifçe ısıtmak yeterlidir. Böylece sübtütüsyon reaksiyonu gerçekleşir ve azot gazı açığa çıkar[2]. Şekil 2.3'de bu sübtütüsyon reaksiyonları gösterilmiştir:



Şekil 2.3. Diazonyum tuzlarının süstitüsyon reaksiyonları

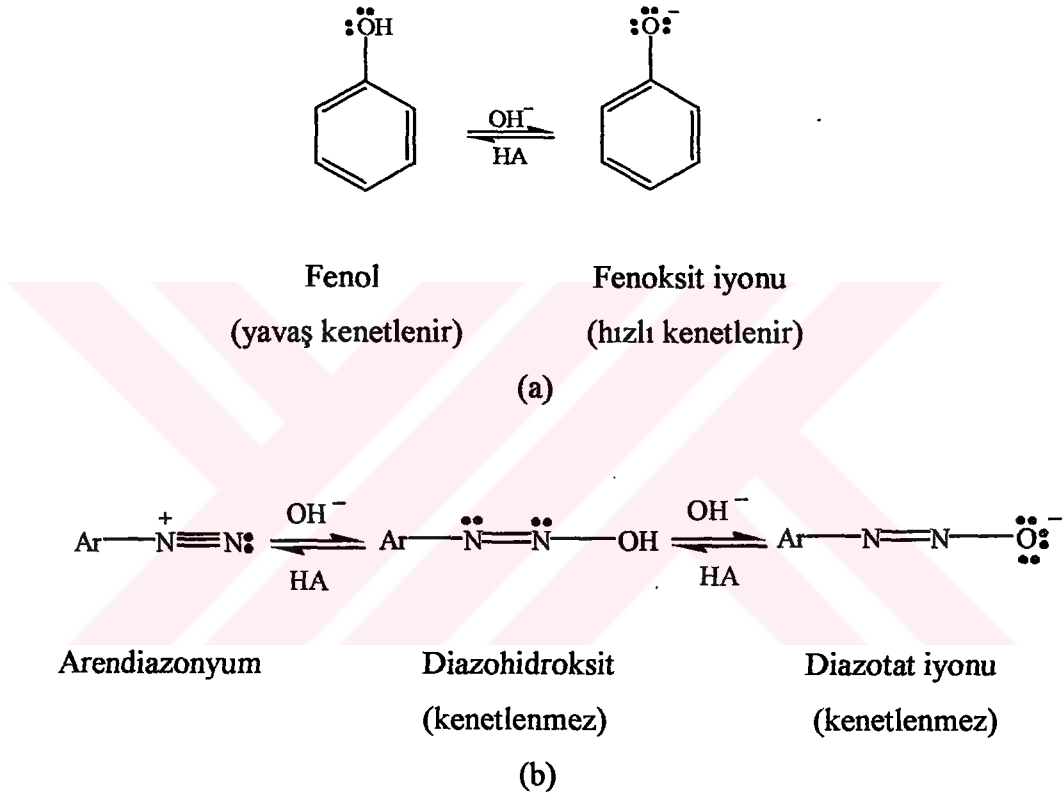
2.2. Azo Kenetlenme Reaksiyonları

Diazolama sırasında oluşan diazonyum iyonları nükleofilik bir süstratın elektrofilik aromatik süstitüsyonuyla azo bileşiklerinin oluşumuna neden olur. Diazonyum iyonları nispeten zayıf elektrofilik maddeler olduğu için yalnızca elektron verici süstitüentleri (OH, NH₂, NHR, NR₂) taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyona girerler. Bu aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonuna çoğu kez diazo kenetlenme reaksiyonu adı verilir[1]. Genel bir azo kenetlenme reaksiyonu Şekil 2.4’de gösterilmiştir:



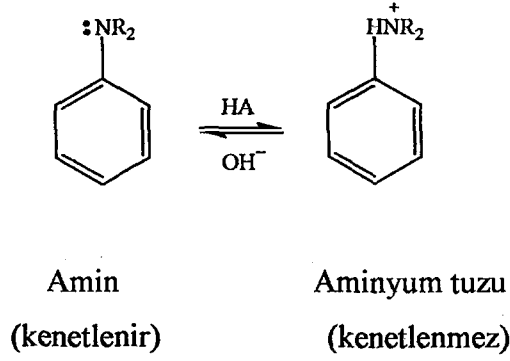
Şekil 2.4. Azo kenetlenme reaksiyonu

Arendiazonyum katyonları ile fenoller arasındaki kenetlenme reaksiyonları en hızlı hafif bazik çözeltilerde gerçekleşir. Bu koşullarda fenolün büyük bir kısmı fenoksit iyonu, ArO^- , halinde bulunur. Fenoksit iyonu elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında fenolün kendisinden daha etkindir. Eğer çözelti çok bazik olursa ($pH > 10$) olursa, arendiazonyum tuzunun kendisi hidroksit iyonu ile etkileşir ve etkinliği nispeten az olan diazohidroksit ya da diazotat iyonuna dönüşür[2]. Bu durum Şekil 2.5’de gösterilmiştir:



Şekil 2.5. a) Fenoksit iyonu oluşumu b) Diazohidroksit ve diazotat iyonu oluşumu

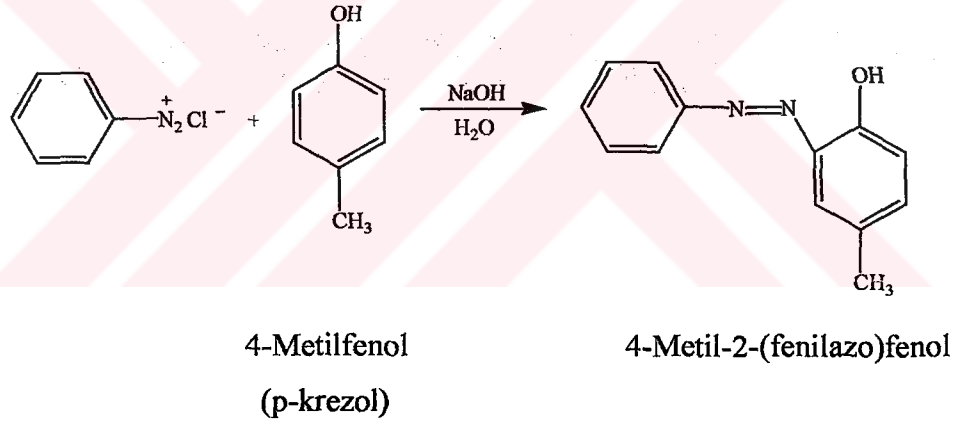
Arendiazonyum katyonları ile aminler arasındaki kenetlenmeler hafif asidik ($pH = 5-7$) çözeltilerde en hızlıdır. Bu koşullarda arendiazonyum katyonunun derişimi en yüksektir ve aynı zamanda, aminin etkin olmayan aminyum tuzuna çevrilmemiş kısmı en fazladır: (Şekil 2.6)



Şekil 2.6. Aminyum tuzu oluşumu

Eğer çözeltinin pH'sı 5'ten küçük olursa aminin kenetlenme hızı daha yavaştır.

Fenol ve anilin türevlerinde kenetlenme para konumu açıksa, hemen tümüyle para konumunda meydana gelir. Şekil 2.7'de gösterildiği gibi Para konumu kapalıysa kenetlenme orto konumunda gerçekleşir[2].

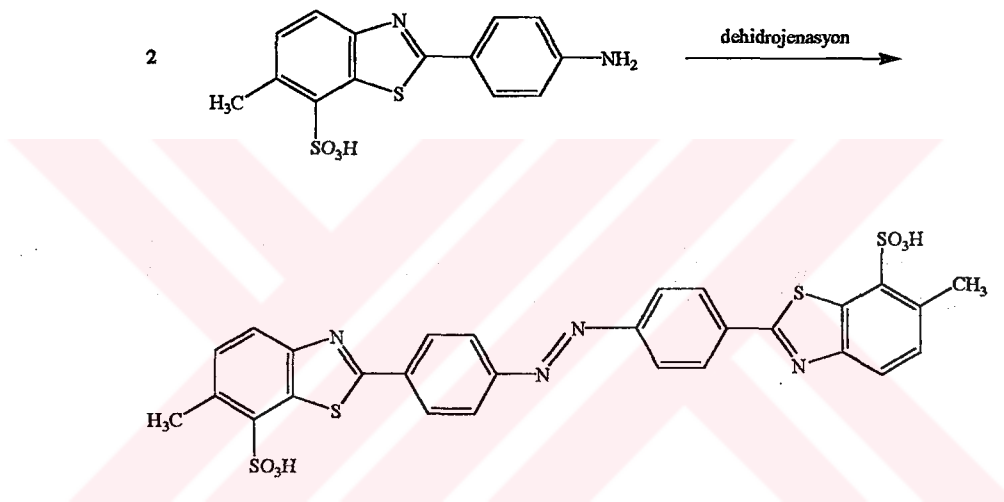


Şekil 2.7. orto konumunda azo kenetlenme reaksiyonu

2.3. Aromatik Azo Bileşiklerinin Sentezleri İçin Diğer Yöntemler

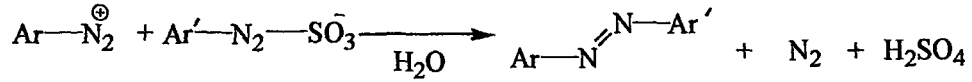
Aromatik azo bileşikleri ve özellikle azo boyalarının sentezleri için başka birkaç yöntem vardır. Malesef, bunların çoğunun uygulanabilirliği genellikle sınırlıdır.

Bugün endüstriyel şekilde başka bir reaksiyon yoluyla üretilen tek azo boyası Chloramin Yellow FF'dir. Bu dehidrotiyotoluidin sülfonik asit olarak adlandırılan bir benzthiazol türevinin sodyum hipoklorit ile dehidrojenasyonu yoluyla elde edilir[39]. Chloramin Yellow FF'nin oluşum reaksiyonu Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Chloramin Yellow'un dehidrojenasyon ile elde edilmesi

Yapılan bir çalışmada, azo sentezinin herhangi bir elektron verici (OH, NH₂ gibi) grup taşımayan azo kenetlenme bileşeni ile gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir[40]. Bu sentez Şekil 2.9'da gösterildiği gibi bir diazosulfonat ile bir diazonyum iyonunun reaksiyonunu içerir. Ancak, bir mekanistik araştırma bu reaksiyonun uygulama aralığının sınırlı olduğunu göstermiştir[41].



Şekil 2.9. Azo bileşiği eldesi için bir başka reaksiyon örneği [40]

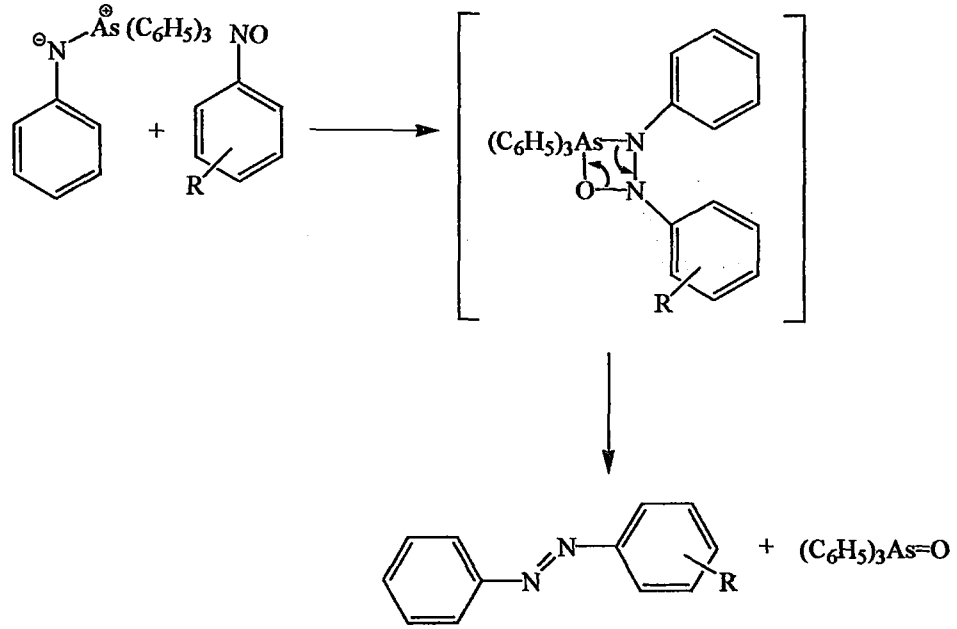
1884'de T.Zincke ve H. Bindewald tarafından 1-naftol ile diazobenzenin kenetlenmesiyle üretilen 4-fenilazo-1-naftol aynı zamanda 1,4-naftokinon ile fenilhidrazinin reaksiyonu yoluyla da elde edilmiştir. Bu yöntem, hidroksiazo-ketohidrazon tautomerizminin yorumlanmasının yanısıra, azo kenetlenme yoluyla elde edilemeyen ya da elde edilmesi kolay olmayan bazı hidroksi azo bileşiklerinin sentezi için önemlidir[1].

Aminlerle nitrozo bileşiklerinin reaksiyonu azo türevlerini oluşturabilir. Ancak, bu reaksiyonun uygulaması benzen türevleri için sınırlıdır[42].

Nitrobenzen türevi ve NaOH ile aminlerin termolizleri sonucu yüksek verimli azo bileşikleri oluşur. Ancak, reaksiyon mekanizması net değildir[43]. Aromatik Grignard bileşikleriyle aromatik diazonyum tuzlarının reaksiyonu sonucu arilazoarenler oluşur, fakat verim yüksek değildir. Nitrozo ve nitroarenlerle ariliminodimagnezyum $[\text{ArN}(\text{MgBr})_2]$ maddelerinden simetrik olmayan arilazoksi ve arilazoarenler elde edilmiştir[44].

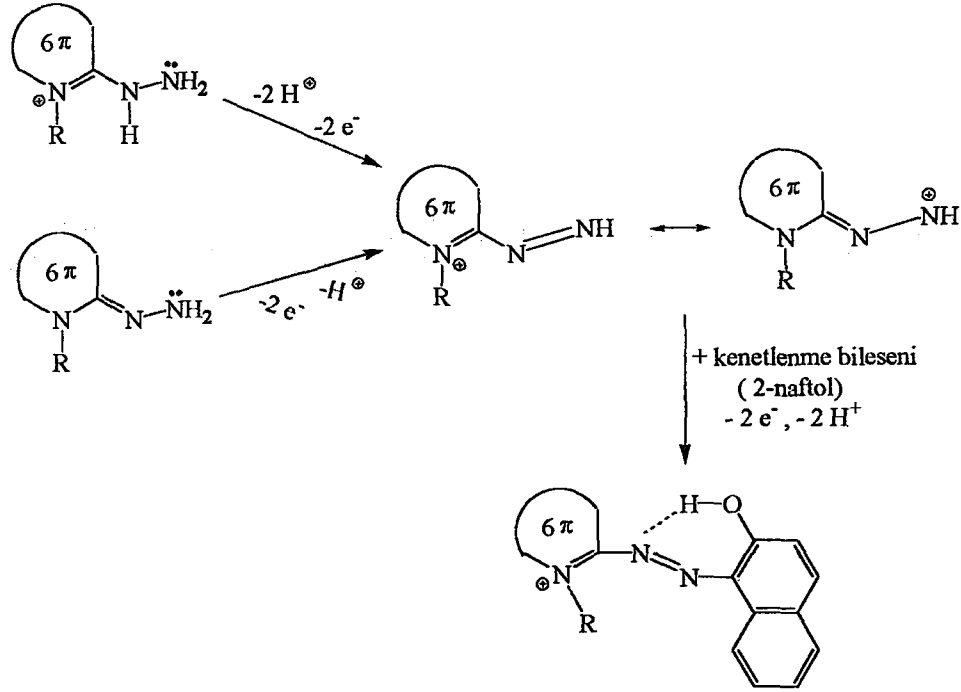
Elektrofilik maddeler organometalik bileşiklerde metallerle yerdeğiştirebildikleri için arendiazonyum iyonları azo bileşiklerini oluşturmak üzere Grignard bileşikleri ile ve arilçinko ve arilciva bileşikleri ile reaksiyon verebilirler[45-46].

Daha iyi azo ürünleri, Şekil 2.10'da gösterildiği şekilde nitrozoarenlerle trifenilarsinariliminlerin Wittig türü reaksiyonuyla elde edilmiştir[47].



Şekil 2.10. Wittig reaksiyonu ile azo bileşiğinin eldesi

Diğer taraftan, Hünig tarafından keşfedilen oksidatif azo kenetleme reaksiyonu pek çok heterosiklik bileşiğin azo türevinin hazırlanmasını mümkün kılması açısından ilginçtir. Şekil 2.11’de gösterildiği gibi, burada amidrazonlar-hidrazonlar bir diazonyum ara ürünü içindeki aromatik heterosikliklerle oksidatif olarak dönüştürülür. Bu ara ürün iki hidrojen atomu kaybederek azo bileşiği oluşturmak için 2-naftol gibi bir kenetlenme bileşeni ile reaksiyon verir[48-49].



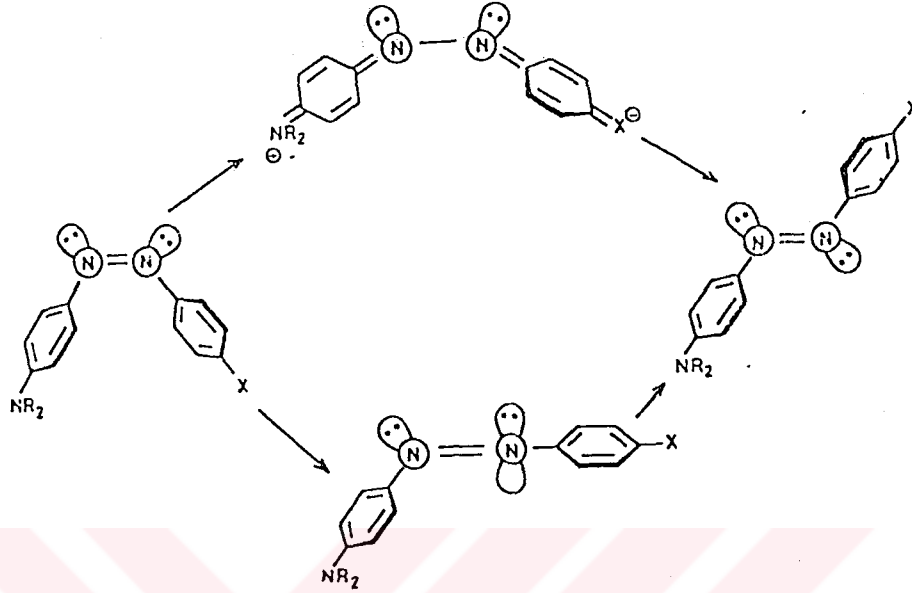
Şekil 2.11. Oksidatif azo kenetlenme reaksiyonu

2.4. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Azobenzenin E/Z (veya trans/cis) stereoizomerizmi 1937 yılında keşfedilmiştir. Z-azobenzen, azobenzenin ışığa maruz bırakılması sonucu elde edilmiştir. E/Z azobenzenin stereoizomerizmi ölçülen dipol momentleri sayesinde doğrulanmıştır[48]. Konfigurasyonlar kristal yapı tayini ile belirlenmiştir. Fotokimyasal dengenin konumu kullanılan ışığın dalgaboyundan tespit edilebilir. Toluendeki azobenzen çözeltisinin 365 nm'deki ışığı absorblaması dengeyi %91 oranında E-izomerine kaydırır. Çünkü E-azobenzen spektrumun bu bölgesinde (365 nm) nispeten daha büyük absorpsiyon katsayısına sahiptir. 405 ve 436 nm'de ışığa maruz bırakıldığında dengede sırasıyla %12 ve 14'ü vardır[50].

Karanlıkta E ve Z-azobenzenin termal dengesi neredeyse %100 E-izomeri lehine oluşmuştur. Azobenzenin Z→E termal izomerizasyon mekanizması ve sübstitüsyon ürünleri 1970 ve 1980'li yıllardaki birkaç araştırmada dikkat çekmiştir. 4-dialkilamino-4-X-azobenzen(X=NO₂)'in rekabet halinde olan dönme

ve çevrilme geçiş durumlarına ait mekanizması Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Bu durum CNDO/2 hesaplamalarıyla ve deneysel sonuçlar ile tutarlılık göstermektedir[51-56].



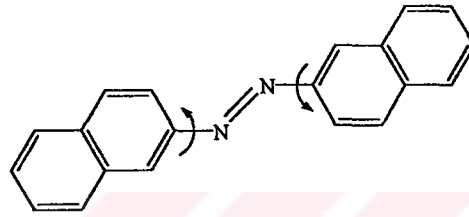
Şekil 2.12. Azobenzen türevlerinin termal Z→E izomerizasyonunun dönme ve çevrilme geçiş durumları

Azobenzen, 4 konumunda elektron itici süstitüent ya da 4 ve 4' konumlarında sırasıyla elektron verici ve çekici süstitüentler içermediği zamanı çevrilme mekanizması baskındır. Şekil 2.12’deki mekanizmada azo (—N=N—) azotlarından biri, geçiş durumundaki gibi yeniden hibritleşmeyle sp hibritlerine dönüşür. Diğer taraftan, azobenzen 4 ve 4' konumlarında yukarıda belirtildiği gibi süstitüe edildiğinde deneysel kanıt dipolar dönme (rotasyonel) geçiş durumunun ön plana çıktığını belirtir. Burada, N—N tekli bağı etrafında dönme gerçekleşebilir. Bu sonuç 4-dialkilamino-4-nitro türevlerinin izomerizasyon hızının polar çözücülerdeki çözücü polariteleri ve basınç artışı ile hızlandırılması olayına dayandırılır. Bu elektriksel sınırlamadan dolayı polar geçiş durumları için gerçekleşmektedir. Ancak, benzer bileşiklerin hegzandaki izomerizasyon hızlarının basınca bağıllığı görülmemektedir, bu durumda net bir şekilde çevrilme mekanizması baskındır.

Bu bileşiklerin gaz fazındaki fotokimyasal Z→E izomerizasyonu verileri çevrilme mekanizmasıyla doğrulanmıştır[57].

Çevrilme mekanizması elektron verici bir grubun (NR₂) varlığında ve 4'-konumunda elektron çekici bir grup olmadığı durumda (Şekil 2.12'de X=H) da baskındır[58].

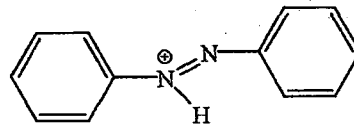
E/Z izomerlere ilave olarak birkaç C—N tekli bağ (düzlemsel) izomerleri, orto ya da meta konumlarda süstitüe olan azobenzen türevleri ve fenilazonaftalinler için mümkündür. Şekil 2.13'de bu durum 2,2'-azonaftalin için gösterilmiştir.



Şekil 2.13. 2,2'-azonaftalin için C—N tekli bağı etrafındaki dönme

Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri, konjuge asit-bazların oluşmasıyla renkte bir değişikliğe yol açtığından dolayı azo boyaları için çok önemlidir. Bu nedenle, uygulamada tekstil ürünlerini boyamanın yanısıra indikatör olarak da sık kullanılırlar.

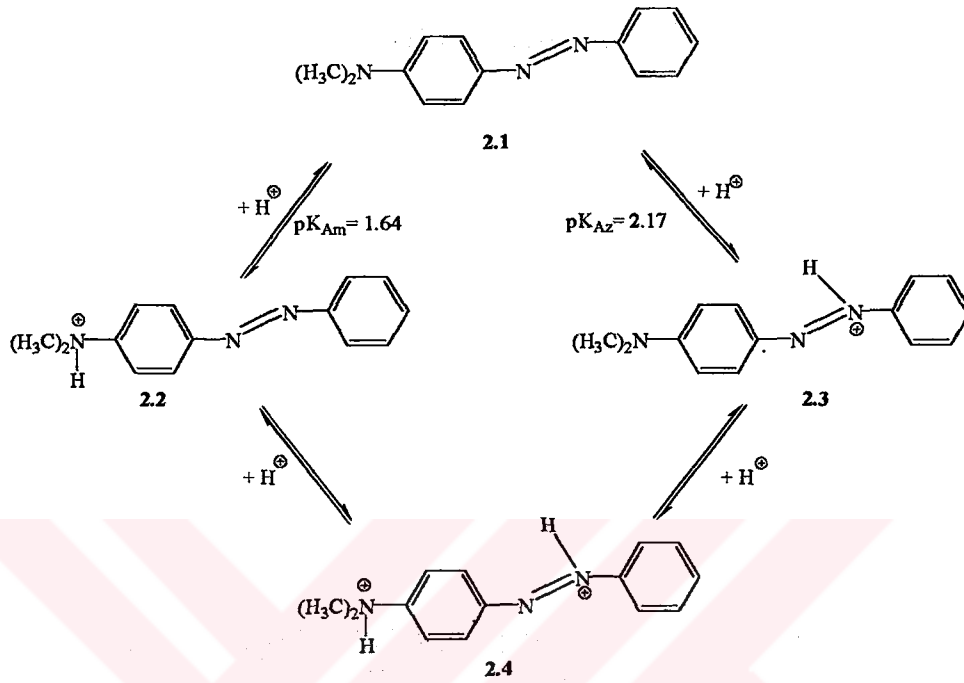
Azo kromoforundaki azotlardan birinin protonlanmasıyla Şekil 2.14'deki yapı oluşur. Bu konjuge asidin pKa değeri -2,93'tür[59].



Şekil 2.14. Azobenzenin konjuge asidi

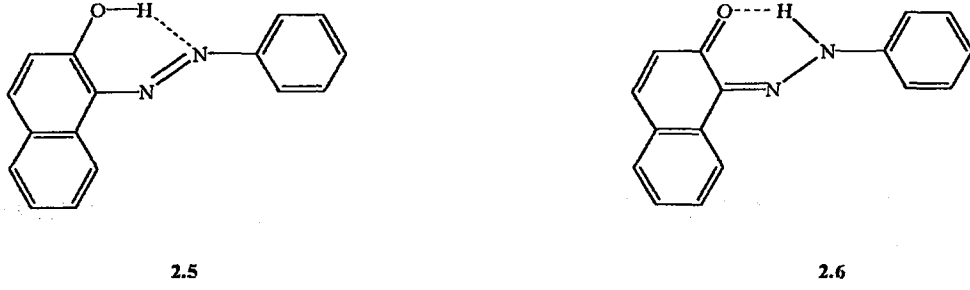
Aminoazobenzenlerin, azo gruplarındaki β-azotunun yanı sıra amino grupları da protonlanır. Şekil 2.15'de 4-dimetilaminoazobenzenin iki konjuge

monoasidi (2.2 ve 2.3)'nin pK_a değerleri gösterilmektedir. Azo grubundaki azot amino grubundaki azottan daha baziktir[60]. 2.2 ve 2.3'ün ikinci protonasyonu aynı konjuge asidi (2.4) verir.



Şekil 2.15. 4-diaminoazobenzenin konjuge asidleri ve pK_a değerleri

o-Hidroksiazo bileşiklerindeki tautomerizm de önemli bir ayrıntıdır. 1883 yılında Liebermann tarafından 1-fenilazo-2-naftol (2.5)'ün hidroksil protonunun kararsız olduğu ve bir hidrazon (2.6) oluşturmak üzere azo köprüsünün bir azot atomuyla bağlanabildiği ileri sürülmüştür[59]. Bu durum Şekil 2.16'da gösterilmektedir. T. Zincke ve H. Bindewald tarafından hem 1-naftol ile benzendiazonyum iyonunun kenetlenmesi hem de 1,4-naftokinon ile fenilhidrazin'in birleşmesi sonucu aynı ürünün elde edilmesi Liebermann'ın iddiasını destekleyen bir kanıt olmuştur. Daha sonraki çalışmalarda *o*-hidroksiazo bileşiklerinde her iki tautomerde molekül içi güçlü hidrojen bağlarının olduğu gösterilmiştir[61].



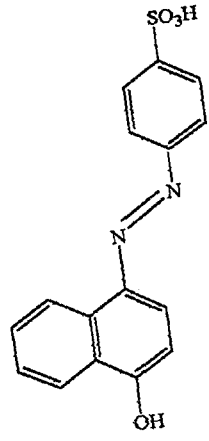
Şekil 2.16. 1-fenilazo-2-naftolün azo-hidrazon tautomerleri

Yapılan çalışmalarda, bir hidroksi grubu içeren diğer heteroaromatik kenetlenme bileşenlerinin azo kenetlenme ürünlerindeki azo/hidrazon dengesi araştırılmıştır[62]. Bu araştırmalar sonucunda 2 ve 4-hidroksiazobenzen dengesinin hidroksiazon tautomer lehine olduğu, ketohidrazonun nadiren bulunabildiği belirtilmiştir.

Tek bir tautomerin baskınlığı N—N bağ uzunluğunun belirlenmesiyle gösterilebilir. Örneğin 1-(4'-nitrofenilazo)-2-naftilamin ve 1-(4'-nitrofenilazo)-2-naftol için N—N bağ uzunlukları sırasıyla 127.9 pm ve 134.5 pm olarak bulunmuştur[63]. Hidroksiazon ve ketohidrazon formları için MO (Moleküler Orbital) hesaplamalar sırasıyla 126 pm ve 136 pm'dir, E-azobenzendeki N=N için deneysel bağ uzunluğu değeri 124.7 pm'dir.

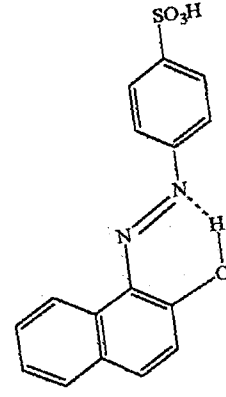
1,2 ve 1,4-fenilazonaftollerin 4'-konumlarında elektron çekici sübstitüentlerin artmasıyla denge ketohidrazon yönüne kayar. Diğer taraftan, 4'-konumundaki bir elektron verici grup dengelyi hidroksiazon yönüne kaydırır. Azo grubu (—N=N—) elektron çekici bir grup davranışına sahipken, aksine amino grubu (—NH—) elektron verici özelliğe sahiptir. Bu yüzden elektron verici sübstitüent azo tautomerini kararlı kılar[64].

Bütün o-hidroksi ve o-amino bileşiklerindeki güçlü molekül içi hidrojen bağının varlığı, bunların p-izomerlerinden çok daha zayıf asitler olmalarına neden olur. Bu durum, hidroksi grubunun ayrışması istenmeyen renk değişimlerine yol açtığı için önemlidir. Şekil 2.17'de Naftalin Orange I (2.7) ve Naftalin Orange G (2.8) izomerik boyaların pKa değerleri belirtilmiştir.



$pK_2 = 8.2$

2.7



$pK_2 = 11.4$

2.8

Şekil 2.17. Naftalin Orange I ve Naftalin Orange G

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

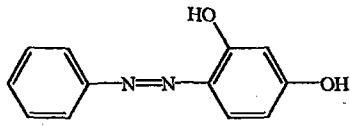
Bu çalışmada kullanılan hidroklorik asit, sulfurik asit, anilin, sodyum hidroksit kimyasalları J.T. Baker, etilalkol, sodyum nitrit Riedel-de Haén, resorsinol, 2-nitroanilin Acros-Organics, 2-aminofenol Fluka ve 2-kloroanilin, aktif karbon Merck firmasından temin edilmiştir. Reaksiyon ortamının pH kontrolü için kullanılan (Universal indikatör pH=0-14) pH kağıdı Merck firmasından sağlanmıştır.

3.1.2. Aletler ve Analizler

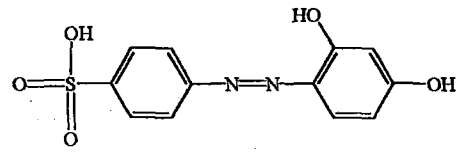
Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik ölçümleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu UV2101 Pc UV-VIS spektrofotometre ve IR(Infrared) analizleri FT/IR 300E Jasco cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Maddelerin erime noktaları Stuart Scientific Melting Point SMP1 tayin cihazı ile belirlenmiştir. Moleküllerin elementel analizi Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'nda LECO CHNS 932 cihazında ve ¹H NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) analizi BRUKER AVANCE DPX-400 cihazında yaptırılmıştır.

Ayrıca laboratuvarlarda bulunan kuşyuvast, ısıtıcı-karıştırıcı, terazi, etüv gibi ekipman ile çeşitli cam malzemeler kullanılmıştır.

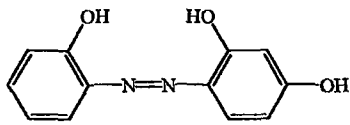
3.2. Sentezi Gerçekleştirilen Monoazo Bileşikleri



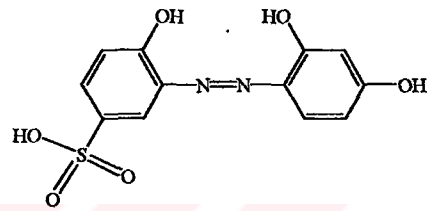
2', 4'-dihidroksiazobenzen (1A)



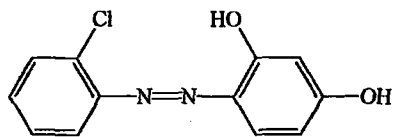
2', 4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzen (1B)



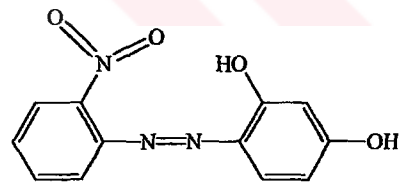
2, 2', 4'-trihidroksiazobenzen (2A)



2, 2', 4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzen (2B)



2', 4'-dihidroksi-2-kloroazobenzen (3A)



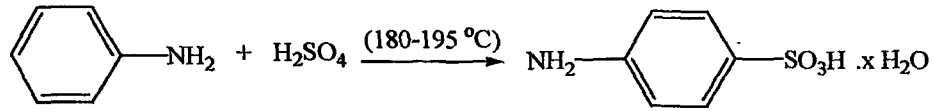
2', 4'-dihidroksi-2-nitroazobenzen (4A)

3.3.Yöntem

3.3.1. Sülfolama Reaksiyonu

3.3.1.1. Genel Yöntem

4-aminobenzensülfonik asit ve 3-amino-4-hidroksibenzensülfonik asit sırasıyla anilin ve 2-aminofenol ile derişik H_2SO_4 kullanılarak aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenmiştir:



3.3.1.1.1. Anilinin Sülfolanması

Soğuk su banyosu içinde tutulan 100 ml'lik iki boyunlu balona 1,9 ml (20 mmol) anilin konuldu ve derişik H_2SO_4 (4 ml, 75 mmol) parça parça ilave edildi. Daha sonra karışım soğuk su banyosundan çıkartılıp karıştırıcılu kuş yuvasında 180-195 °C sıcaklıkta yaklaşık 5 saat karıştırıldı. Sülfolanmanın tamamlandığı iki damlalık bir örneğin 3-4 ml seyreltik NaOH'de berrak bir çözelti vererek çözünmesiyle anlaşıldı. Karışım 50 °C'ye soğutularak 40 ml soğuk suya döküldü ve ayrılan 4-aminobenzensülfonik asit kristalleri süzöldü, suyla yıkandı ve kurutuldu. Ham ürün en az hacimde (40-50 ml) kaynar suda çözüldü, renklenmeyi gidermek için aktif kömürle kaynatıldı ve sıcakken karışım süzöldü. Süzöntü soğudukça 4-aminobenzensülfonik asit kristalleri çökmeye başladı. Kristaller süzöldü ve bir desikatörde susuz $CaCl_2$ üzerinde kurutuldu. Böylece kristal suyun uzaklaştırılmasına çalışıldı. Ancak elementel analiz sonuçlarından molekülün 2 mol kristal suyu içerdiği saptandı.

Verim: %55, açık mavi toz kristal. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta_{\text{Ha}}=7.52$ ppm (d, 2H), $\delta_{\text{Hb}}=7.10$ ppm (d, 2H). FT-IR (KBr): 3440 cm^{-1} (aromatik $-\text{NH}_2$), 2917 cm^{-1} (aromatik $-\text{CH}$), 1589 ve 1500 cm^{-1} (fenil halkası), 1253 cm^{-1} ($-\text{SO}_2$ asimetrik gerilme), 1174 ve 1124 cm^{-1} ($-\text{SO}_2$ simetrik gerilme), 838 cm^{-1} (p-süstitüe benzen). $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için elementel analiz sonuçları: C, 31.82; H, 4.64; N, 7.22; S, 17.16; O, 39.16. Hesaplanan: C, 34.44; H, 5.30; N, 6.69; S, 15.33; O, 38.24.

3.3.1.1.2. 2-aminofenolün Sülfolanması

2-aminofenol (20 mmol), derişik H_2SO_4 (75 mmol) kullanılarak 3.2.1.1.1'de belirtildiği gibi sentezlendi. Ancak yapıdaki $-\text{OH}$ grubunun elektron itici halkayı aktive edici özelliği olduğu için reaksiyon sıcaklığı biraz daha düşürüldü. Reaksiyon $140\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirildi.

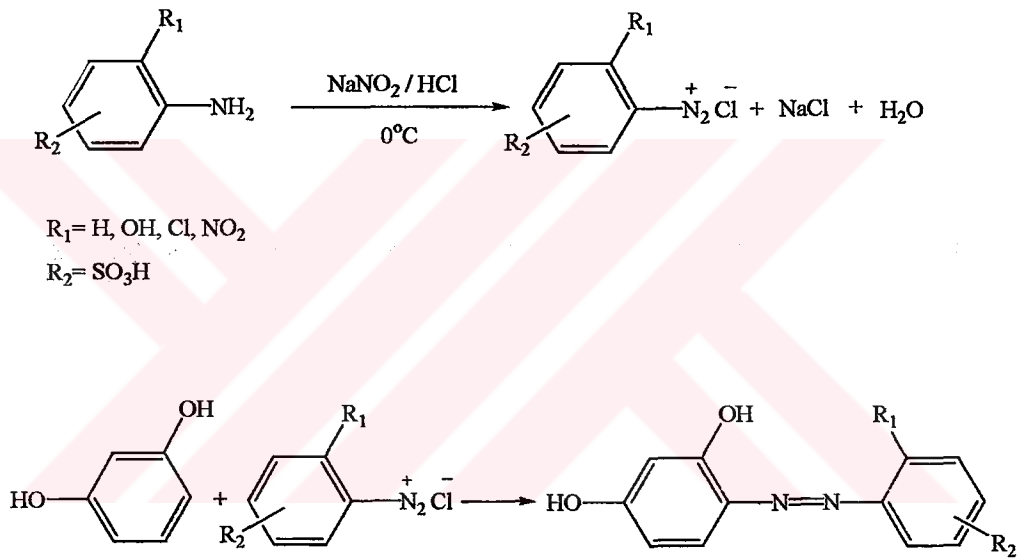
Verim: %48, kahverengi parlak kristal, e.n. $220\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta=11.66$ ppm (yayvan çakışmış $-\text{SO}_2\text{OH}$ ve $-\text{OH}$ piki, 1H), $\delta=10.43$ ppm (yayvan pik $-\text{NH}_2$, 2H), $\delta=7.62$ ppm (d, 1H), $\delta=7.45$ ppm (dd, 1H), $\delta=6.97$ ppm (d, 1H). FT-IR (KBr): 3455 cm^{-1} (aromatik $-\text{OH}$), 3261 cm^{-1} (aromatik $-\text{NH}_2$), 1650 ve 1510 cm^{-1} (fenil halkası), 1303 cm^{-1} ($-\text{SO}_2$ asimetrik gerilme), 1170 ve 1118 cm^{-1} ($-\text{SO}_2$ simetrik gerilme). $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ için elementel analiz sonuçları: C, 31.55; H, 4.63; N, 6.24; S, 16.13; O, 41.45. Hesaplanan: C, 34.78; H, 4.38; N, 6.76; S, 15.48; O, 38.61.

Y.S. YÖRSEKİBİCİLERİNİN
DUK.

3.3.2. Monoazo Bileşiklerinin Sentezi

3.3.2.1. Genel Yöntem

2',4'-dihidroksiazobenzen (1A), 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzen (1B), 2,2',4'-trihidroksiazobenzen (2A), 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzen (2B), 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzen (3A) ve 2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzen (4A) bileşikleri sırasıyla anilin, 4-aminosülfonik asit, 2-aminofenol, 3-amino-4-hidroksibenzensülfonik asit, 2-kloroanilin ve 2-nitroanilin ile benzen-1,3-diol (resorsinol) kullanılarak aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenmiştir:



2',4'-dihidroksiazobenzen, 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzen, 2,2',4'-trihidroksiazobenzen ve 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzenin sentezinde diazonyum oluşumu için HCl/NaNO₂ kullanılırken, 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzen ve 2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzen bileşiklerinin sentezinde H₂SO₄/NaNO₂ reaktifi kullanılmıştır. Çünkü -Cl ve -NO₂ grupları güçlü elektron çekici özellikleri dolayısıyla aromatik halkayı deaktive etmektedir.

3.3.2.1.1. 2',4'-dihidroksiazobenzen

Diazonyum tuzu eldesi: Toz NaNO_2 (0,83 g, 0,012 mol) derişik hidroklorik aside (2,5 ml) oda sıcaklığında bir saatlik bir periyotta, nitroz asit oluşturmak amacıyla yavaş yavaş ilave edildi. Ekleme bittikten sonra karışıma ~1 ml saf su ilave edildi. Karışım 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı ve sonra bu karışım 0°C 'ye soğutuldu. Bu karışımın üzerine bir saatte karıştırmak suretiyle, buz banyosunda 0,01 mol anilin yavaş yavaş ilave edildi. Ortamdaki nitroz asit miktarı nişastalı kağıt ile kontrol edildi. Mavi renk vermeyen nişastalı kağıt nitroz asidin tükendiğini göstermektedir. Oluşan diazonyum tuzu 0°C sıcaklıkta muhafaza edildi(Çözelti A).

Monoazo kenetleme reaksiyonu: 0.01 mol resorsinol en az hacimdeki (10 ml) suda çözüldü. Çözeltiyi hafif bazik hale getirmek için %10'luk NaOH eklenerek pH=8'e ayarlandı. Bu çözelti buz banyosunda 0°C 'ye soğutuldu ve üzerine sürekli karıştırılarak bir saatte çözelti A ilave edildi. Çözelti A ilavesi bittikten sonra çözelti buz banyosunda 0°C 'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu çözelti buz banyosundan çıkartılıp oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen çökelek süzüldü ve kurutuldu. Ham ürün 1:1 etilakol:su karışımında yeniden kristallendirildi. Kristaller vakum desikatörde CaCl_2 üzerinde kurutuldu.

Verim: %58, kırmızı toz kristal, e.n. 155°C . UV: $\lambda_{\text{max}}=381\text{ nm}$. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=12.74\text{ ppm}$ (–OH piki, 1H), $\delta=10.87\text{ ppm}$ (–OH piki, 1H), $\delta=7.84\text{ ppm}$ (m, 2H), $\delta=7.67\text{ ppm}$ (d, 1H), $\delta=7.53\text{ ppm}$ (m, 2H), $\delta=7.41\text{ ppm}$ (m, 1H), $\delta=6.5\text{ ppm}$ (dd, 1H), $\delta=6.35\text{ ppm}$ (d, 1H). FT-IR (KBr): 3669 cm^{-1} (yayvan band, aromatik –OH), 1614 ve 1594 cm^{-1} (fenil halkası), 1410 cm^{-1} (–N=N– gerilmesi), 811 cm^{-1} (1,2,4-trisüstitüe benzen), 761 cm^{-1} (monosüstitüe benzen). $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ için elementel analiz sonuçları: C, 66.62; H, 4.88; N, 12.73; O, 15.77. Hesaplanan: C, 67.28; H, 4.71; N, 13.08; O, 14.94.

3.3.2.1.2. 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzen

2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzen 3.2.2.1.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol: su karışımında yeniden kristallendirildi.

Verim: % 65, koyu kırmızı toz kristal, e.n. 330 °C. UV: λ_{\max} =388 nm. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ =12.25 ppm (–OH piki, aromatik –OH ve –SO₃H grubuna ait –OH, 2H), δ =10.85 ppm (–OH piki, 1H), δ =7.86 ppm (d, 2H), δ =7.69 ppm (d, 2H), δ =7.59 ppm (d, 1H), δ =6.46 ppm (dd, 1H), δ =6.31 ppm (d, 1H). FT-IR (KBr): 3679 cm⁻¹ (yayvan band, aromatik –OH), 2937 cm⁻¹ (aromatik-CH), 1604 ve 1542 cm⁻¹ (fenil halkası), 1492 cm⁻¹ (–N=N- gerilmesi), 1357 cm⁻¹ (–SO₂ asimetric gerilme), 1162 ve 1122 cm⁻¹ (–SO₂ simetric gerilme), 856 cm⁻¹ (1,2,4-trisübstitüe benzen), 636 cm⁻¹ (parasübstitüe benzen). C₁₂H₁₀N₂O₅S için elementel analiz sonuçları: C, 40.57; H, 3.34; N, 7.61; S, 8.85; O, 39.63. Hesaplanan: C, 48.98; H, 3.43; N, 9.52; S, 10.90; O, 27.18.

3.3.2.1.3. 2,2',4'-trihidroksiazobenzen

2,2',4'-trihidroksiazobenzen 3.2.2.1.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ürün dimetil formamit: su karışımında yeniden kristallendirildi.

Verim: %72, kahverengi toz kristal, e.n. 163 °C. UV: λ_{\max} =420 nm. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ =12.92 ppm (–OH piki, 1H), δ =11.83 ppm (–OH piki, 1H), δ =10.89 ppm (–OH piki, 1H), δ =7.64 ppm (dd, 1H), δ =7.62 ppm (d, 1H), δ =7.21 ppm (m, 1H), δ =6.92 ppm (m, 1H), δ =6.89 ppm (m, 1H), δ =6.38 ppm (dd, 1H), δ =6.30 ppm (d, 1H). FT-IR (KBr): 3689 cm⁻¹ (yayvan band, aromatik –OH), 2956 cm⁻¹ (aromatik-CH), 1623 ve 1473 cm⁻¹ (fenil halkası), 1382 cm⁻¹ (–N=N- gerilmesi), 821 cm⁻¹ (1,2,4-trisübstitüe benzen), 761 cm⁻¹ (1,2-disübstitüe benzen). C₁₂H₁₀N₂O₃ için elementel analiz sonuçları: C, 61.74; H, 5.16; N, 8.07; O, 25.03. Hesaplanan: C, 62.60; H, 4.38; N, 12.17; O, 20.85.

3.3.2.1.4. 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzen

2,2',4'-trihidroksi-5-azobenzen 3.2.2.1.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ürün etilalkolden kristallendirildi.

Verim: %55, koyu kırmızı toz kristal, e.n. 347 °C. UV: $\lambda_{max}=401$ nm. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta=13.00$ ppm ($\text{SO}_2\text{-OH}$ 'a ait OH piki, 1H), $\delta=10.80$ ppm ($-\text{OH}$ piki, 2H), $\delta=9.60$ ppm ($-\text{OH}$ piki, 1H), $\delta=7.88$ ppm (d, 1H), $\delta=7.63$ ppm (d, 1H), $\delta=7.44$ ppm (dd, 1H), $\delta=6.89$ ppm (d, 1H), $\delta=6.40$ ppm (dd, 1H), $\delta=6.21$ ppm (d, 1H). FT-IR (KBr): 3669 cm^{-1} (yayvan band, aromatik $-\text{OH}$), 2917 cm^{-1} (aromatik-CH), 1623 ve 1533 cm^{-1} (fenil halkası), 1442 cm^{-1} ($-\text{N}=\text{N}-$ gerilmesi), 1162 ve 1122 cm^{-1} ($-\text{SO}_2$ simetrik gerilme), 831 cm^{-1} (benzen için 1 komşu H). $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ için elementel analiz sonuçları: C, 44.3; H, 4.03; N, 8.21; S, 10.10; O, 33.36. Hesaplanan: C, 46.45; H, 3.25; N, 9.03; S, 10.33; O, 30.94.

3.3.2.1.5. 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzen

2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzen 3.2.2.1.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ancak diazolama maddesi olarak $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_2$ kullanılmıştır. Ürün etilalkol:su karışımından kristallendirildi.

Verim: %40, turuncu parlak iğne biçimli kristal, e.n. 165 °C. UV: $\lambda_{max}=395$ nm. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta=13.04$ ppm ($-\text{OH}$ piki, 1H), $\delta=10.75$ ppm ($-\text{OH}$ piki, 1H), $\delta=7.84$ ppm (m, 1H), $\delta=7.71$ ppm (d, 1H), $\delta=7.63$ ppm (m, 1H), $\delta=7.45$ ppm (m, 2H), $\delta=6.53$ ppm (dd, 1H), $\delta=6.33$ ppm (d, 1H). FT-IR (KBr): 3708 cm^{-1} (yayvan band, aromatik $-\text{OH}$), 1614 ve 1504 cm^{-1} (fenil halkası), 1467 cm^{-1} ($-\text{N}=\text{N}-$ gerilmesi), 862 cm^{-1} ($-\text{C-Cl}$ gerilmesi), 821 cm^{-1} (1,2,4-trisüstitüe benzen), 740 cm^{-1} (1,2-disüstitüe benzen). $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$ için elementel analiz sonuçları: C, 57.88; H, 3.75; N, 10.97; Cl+O, 36.4. Hesaplanan: C, 57.96; H, 3.65; Cl, 14.26; N, 11.27; O, 12.87.

3.3.2.1.6. 2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzen

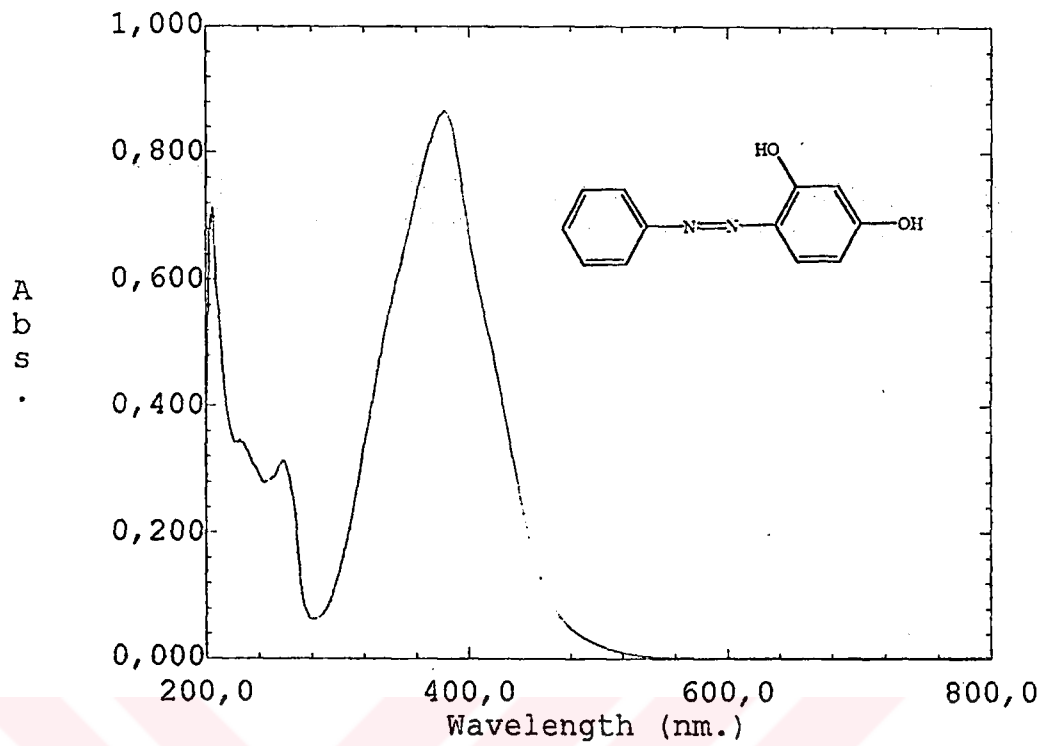
2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzen 3.2.2.1.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ancak diazolama maddesi olarak $H_2SO_4/NaNO_2$ kullanılmıştır.

Verim: %65, kırmızı toz kristal, e.n. 174 °C. UV: $\lambda_{max}=411$ nm. 1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta=12.55$ ppm (–OH piki, 1H), $\delta=10.98$ ppm (–OH piki, 1H), $\delta=8.00$ ppm (m, 1H), $\delta=7.92$ ppm (dd, 1H), $\delta=7.74$ ppm (m, 1H), $\delta=7.54$ ppm (m, 2H), $\delta=6.44$ ppm (dd, 1H), $\delta=6.23$ ppm (d, 1H). FT-IR (KBr): 3679 cm^{-1} (yayvan band, aromatik –OH), 1624 ve 1492 cm^{-1} (fenil halkası), 1455 cm^{-1} (–N=N– gerilmesi), 1342 cm^{-1} (–NO₂ simetrik gerilme), 852 cm^{-1} (1,2,4-trisübstitüe benzen), 740 cm^{-1} (1,2-disübstitüe benzen). C₁₂H₉N₃O₄ için elementel analiz sonuçları: C, 54.81; H, 3.59; N, 15.59; O, 26.01. Hesaplanan: C, 55.60; H, 3.50; N, 16.21; O, 24.69.

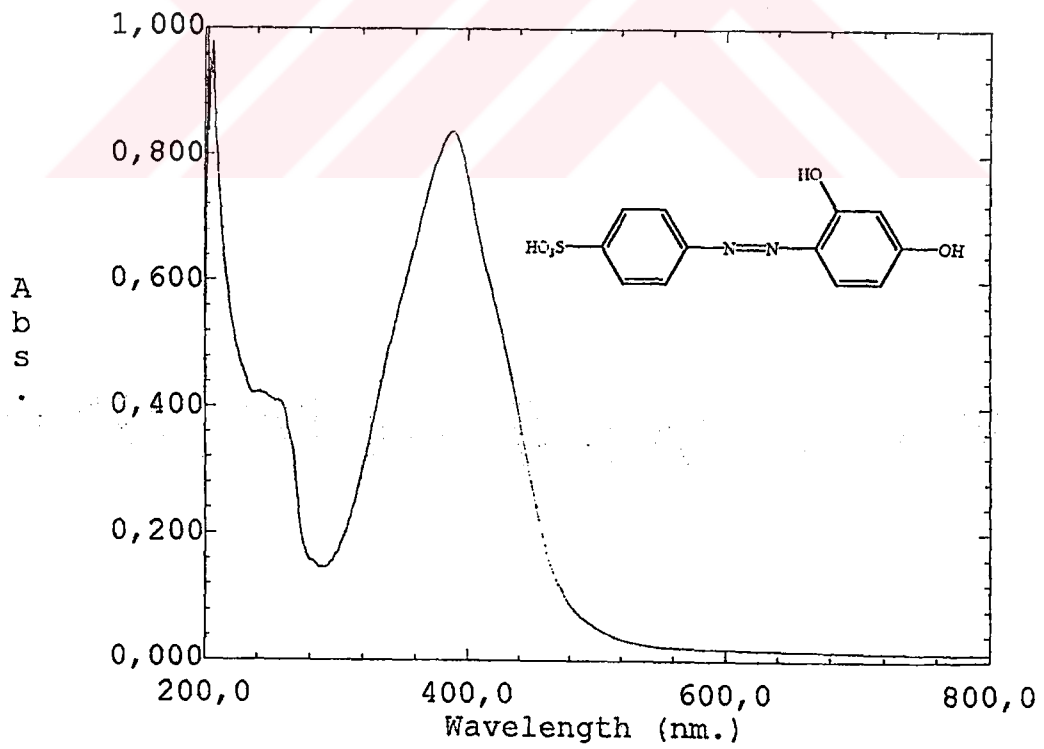
3.3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Analizlerine Ait Spektrumlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak amacıyla Ultraviyole Görünür bölge (UV), Infrared (IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları kaydedilmiştir. Tüm moleküllere ait UV, IR ve NMR spektrumları Şekil 3.1' den başlayarak sırasıyla sunulmaktadır. Elementel analiz sonuçları ise deneysel kısımda verilmiştir.

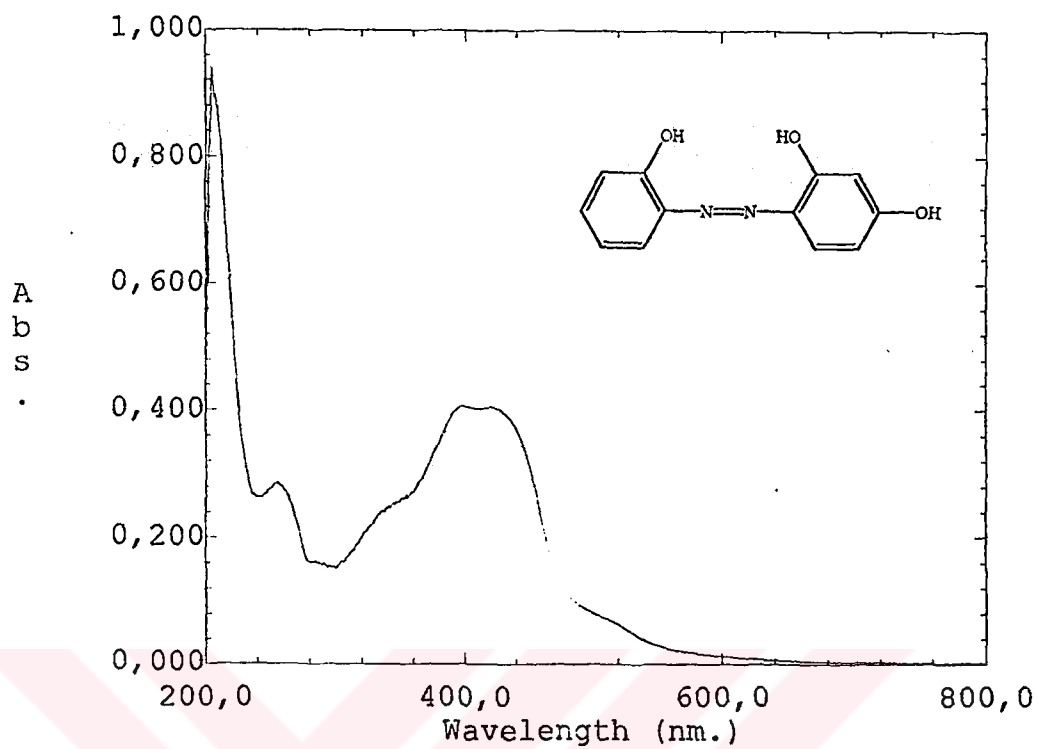




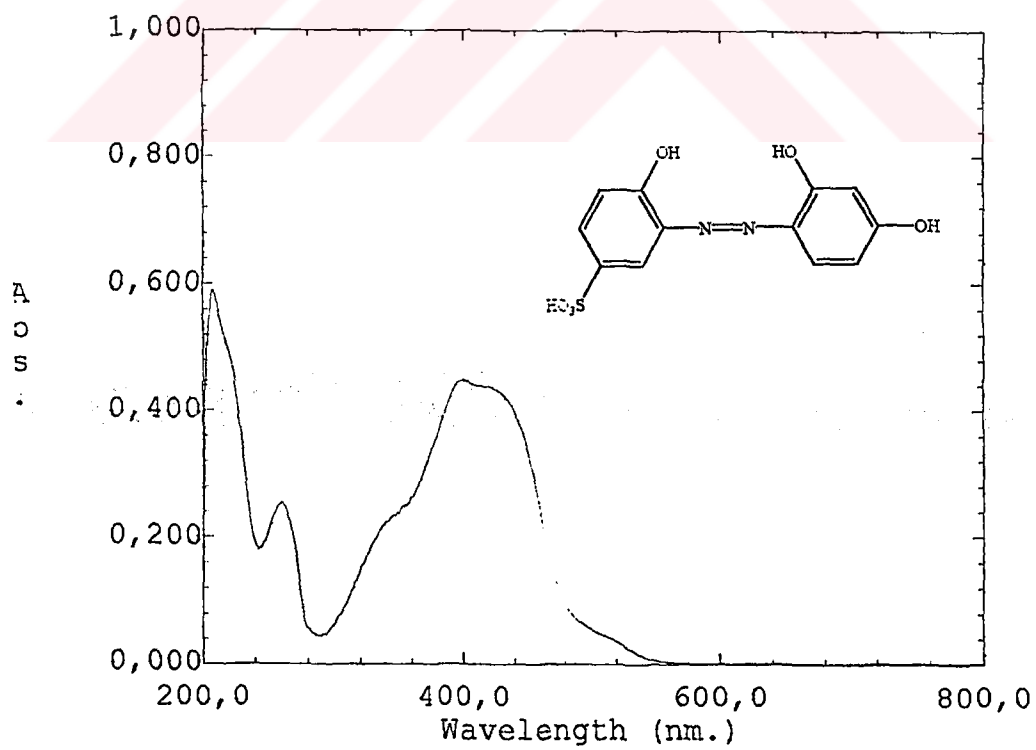
Şekil 3.1. 2',4'-dihidroksiazobenzenin UV Spektrumu



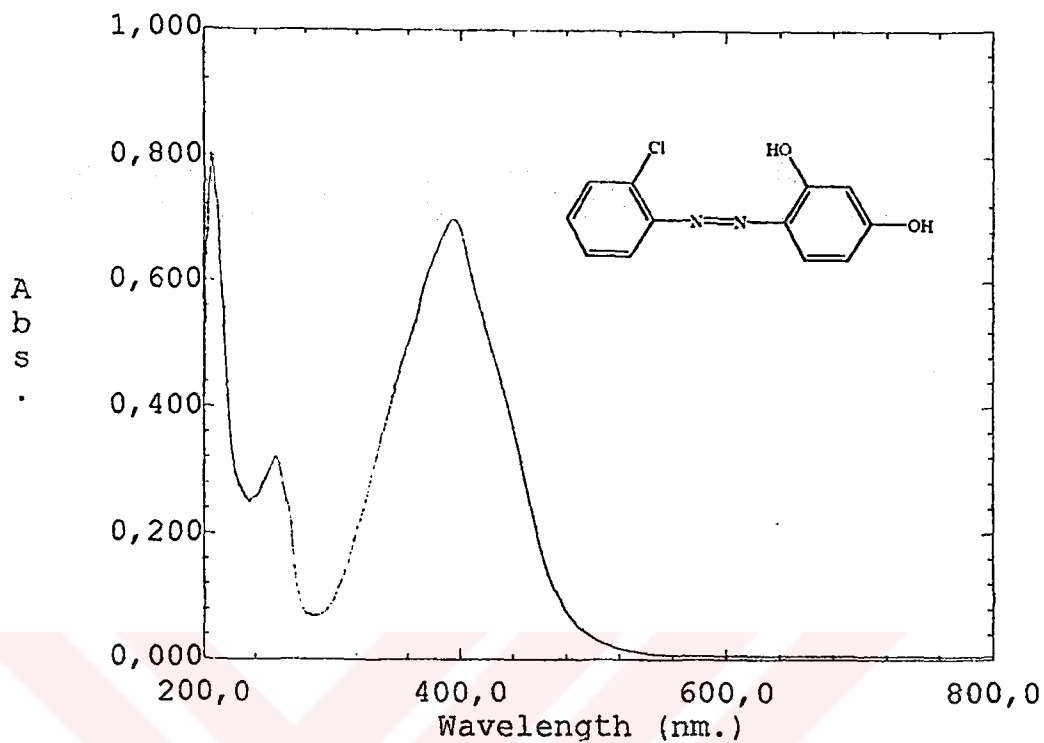
Şekil 3.2. 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzenin UV Spektrumu



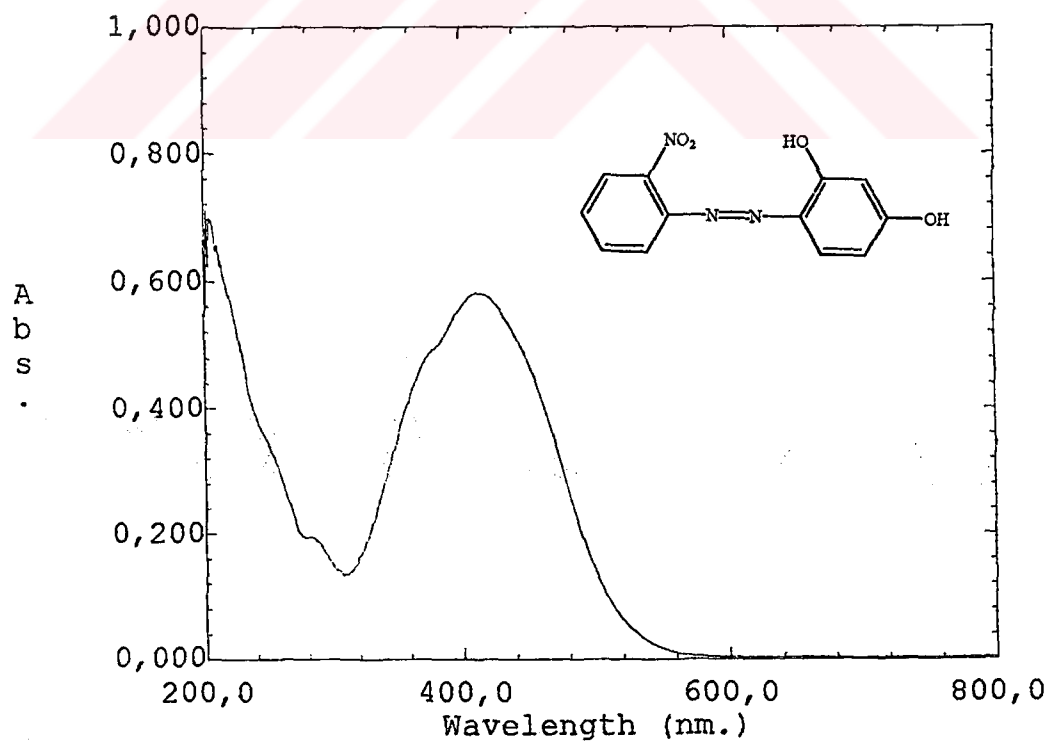
Şekil 3.3. 2,2',4'-trihidroksiazobenzenin UV Spektrumu



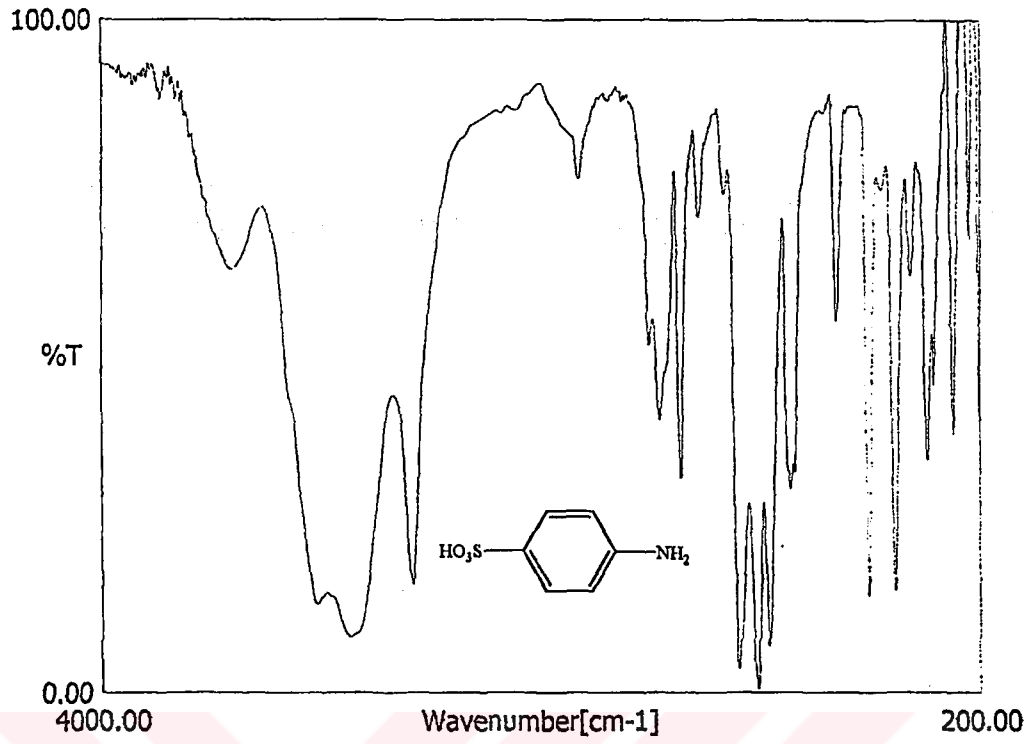
Şekil 3.4. 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzenin UV Spektrumu



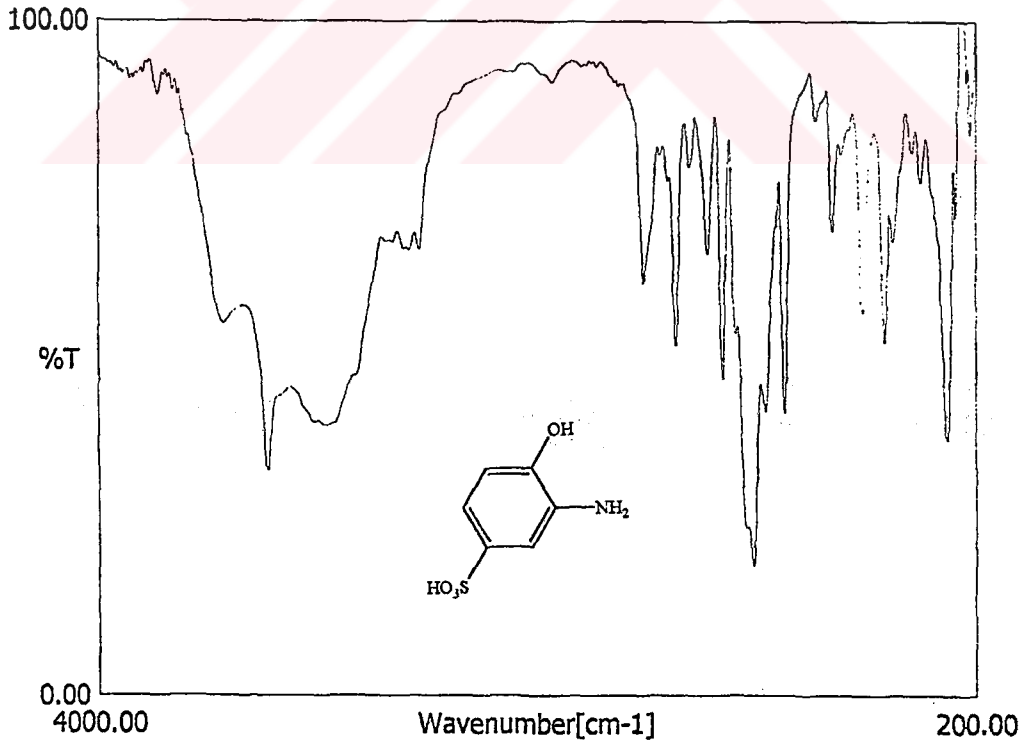
Şekil 3.5. 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzenin UV Spektrumu



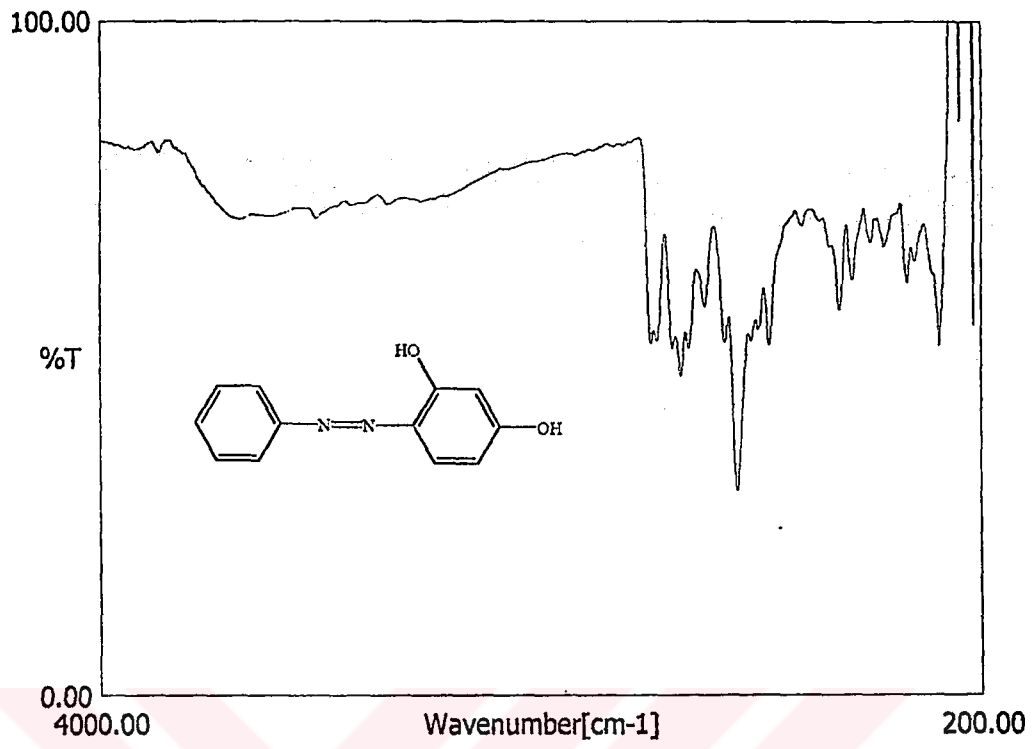
Şekil 3.6. 2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzenin UV Spektrumu



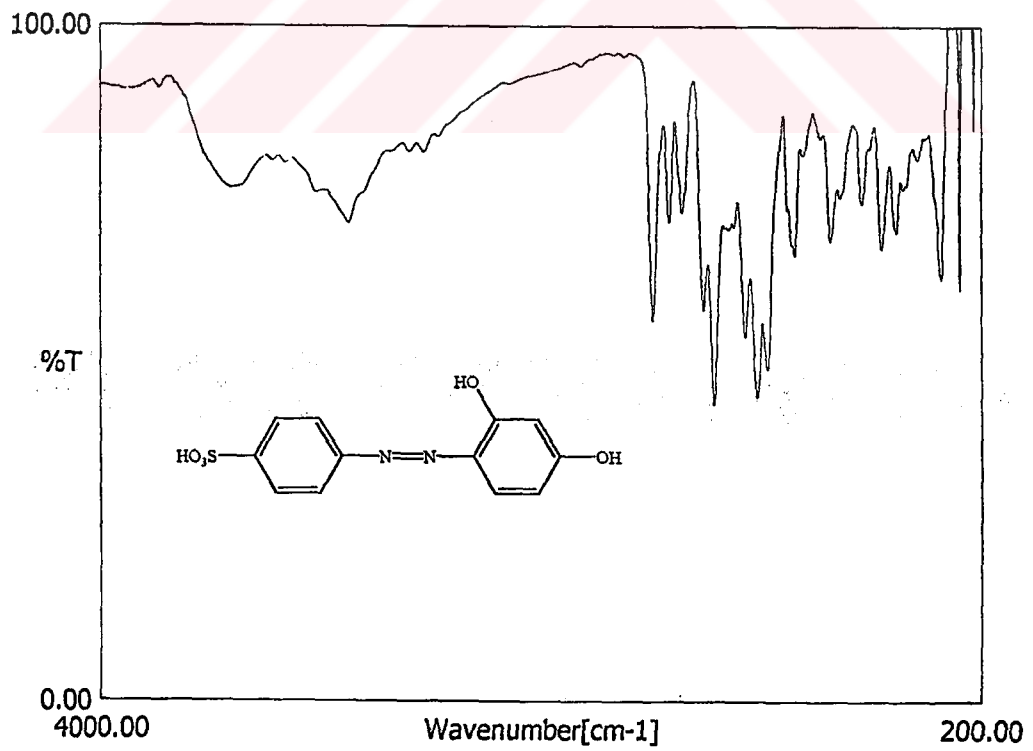
Şekil 3.7. 4-aminobenzenesülfonik asidin IR spektrumu



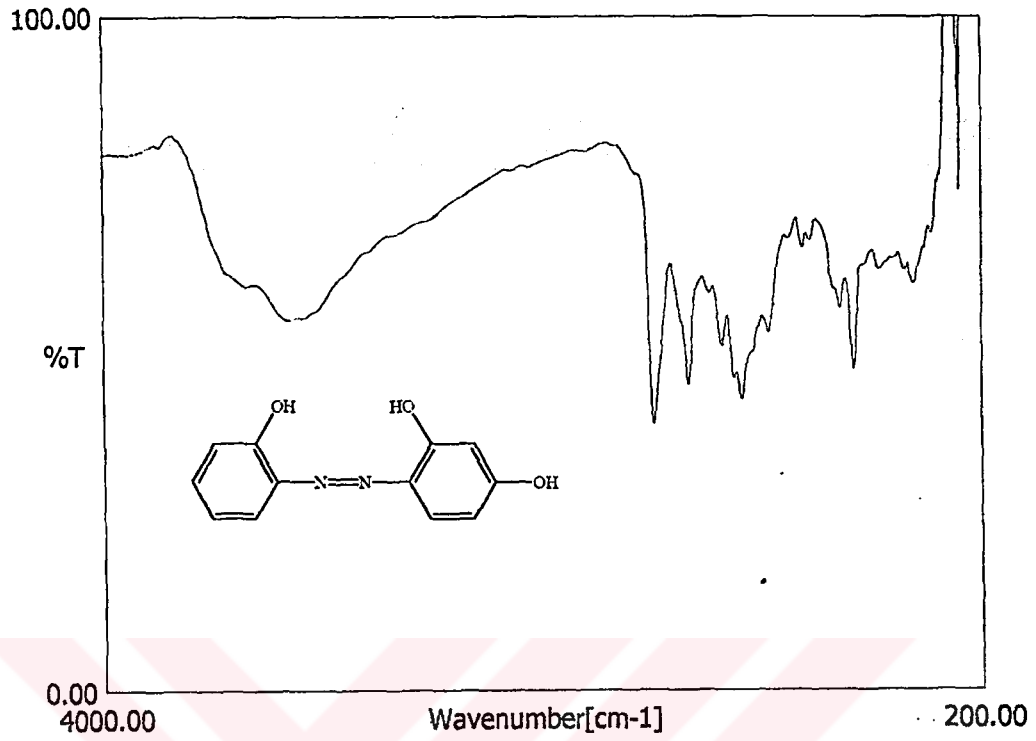
Şekil 3.8. 3-amino-4-hidroksibenzenesülfonik asidin IR spektrumu



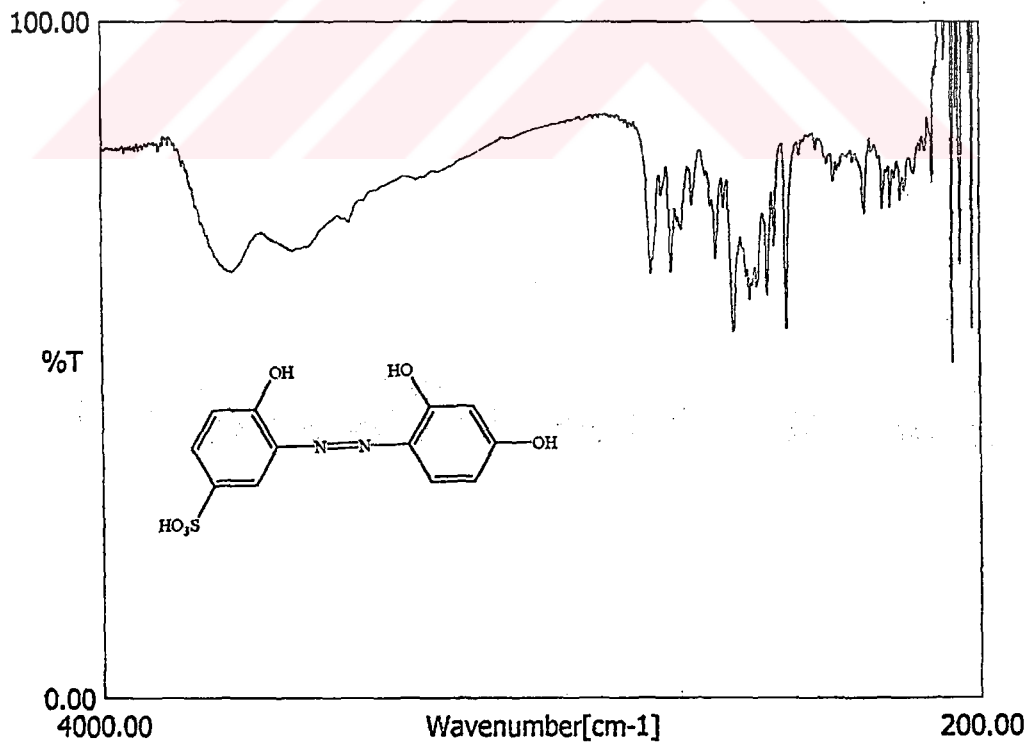
Şekil 3.9. 2',4'-dihidroksiazobenzenin IR Spektrumu



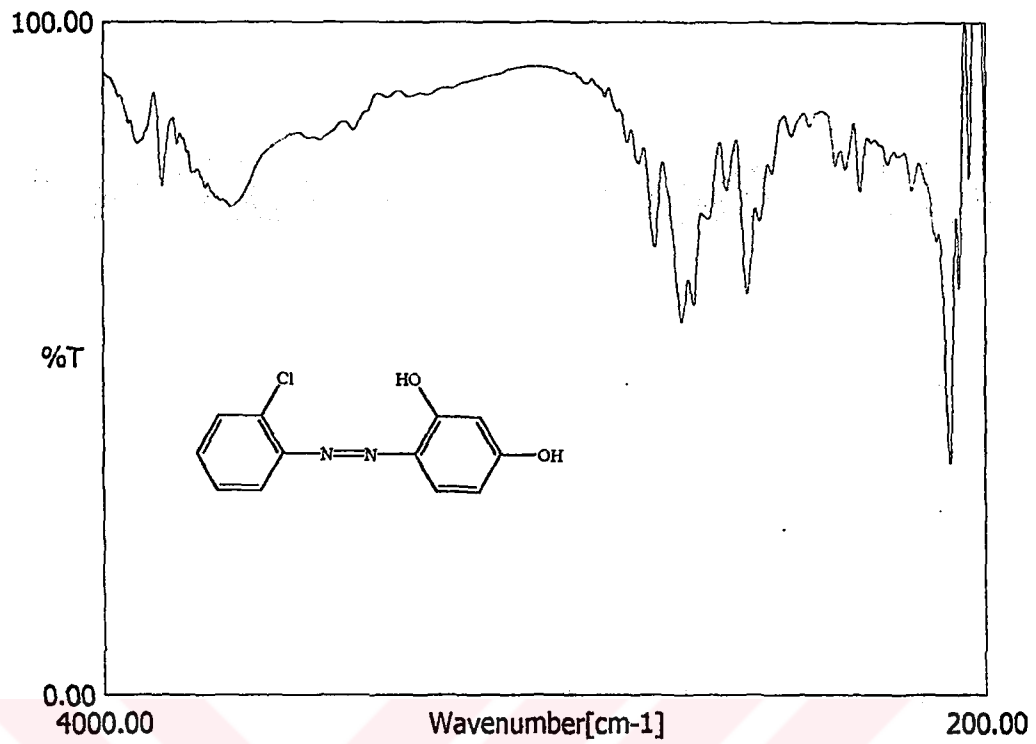
Şekil 3.10. 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzenin IR Spektrumu



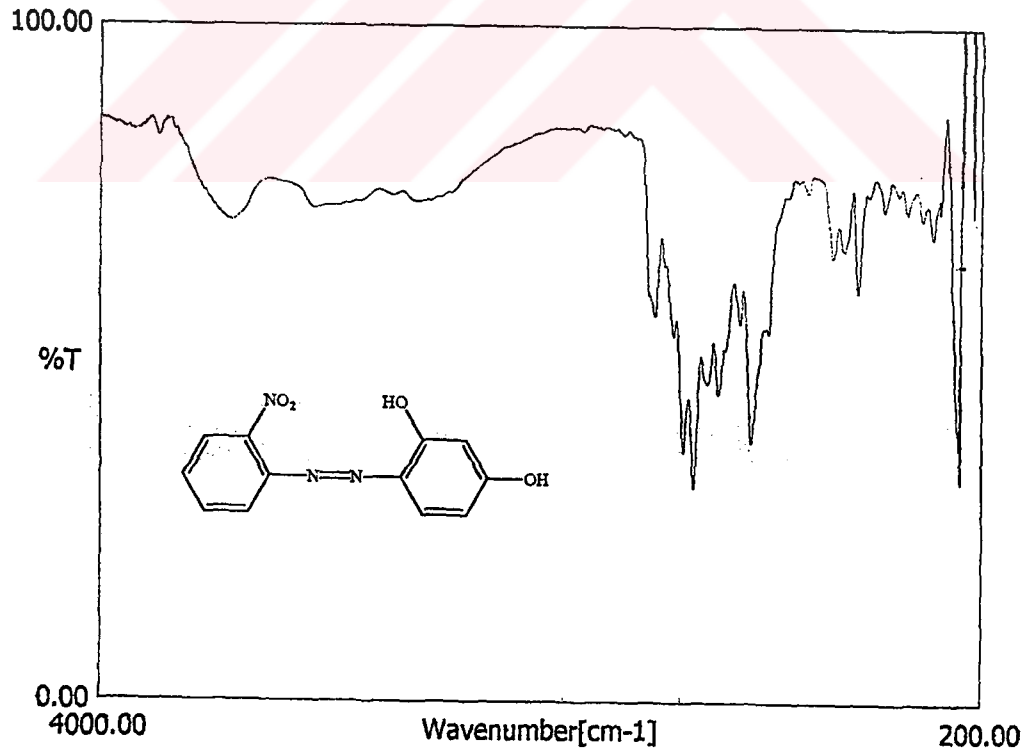
Şekil 3.11. 2,2',4'-trihidroksiazobenzenin IR Spektrumu



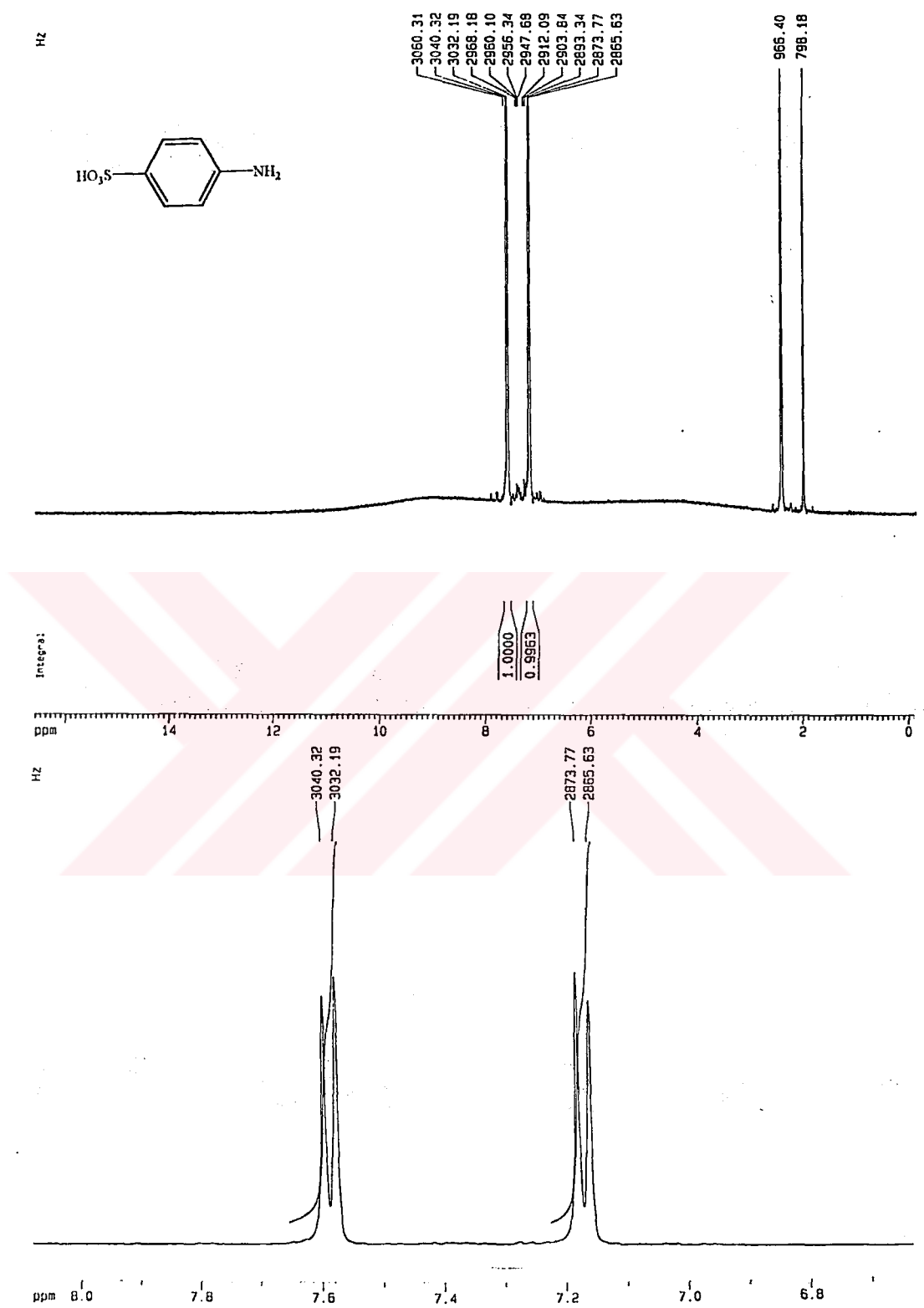
Şekil 3.12. 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzenin IR Spektrumu



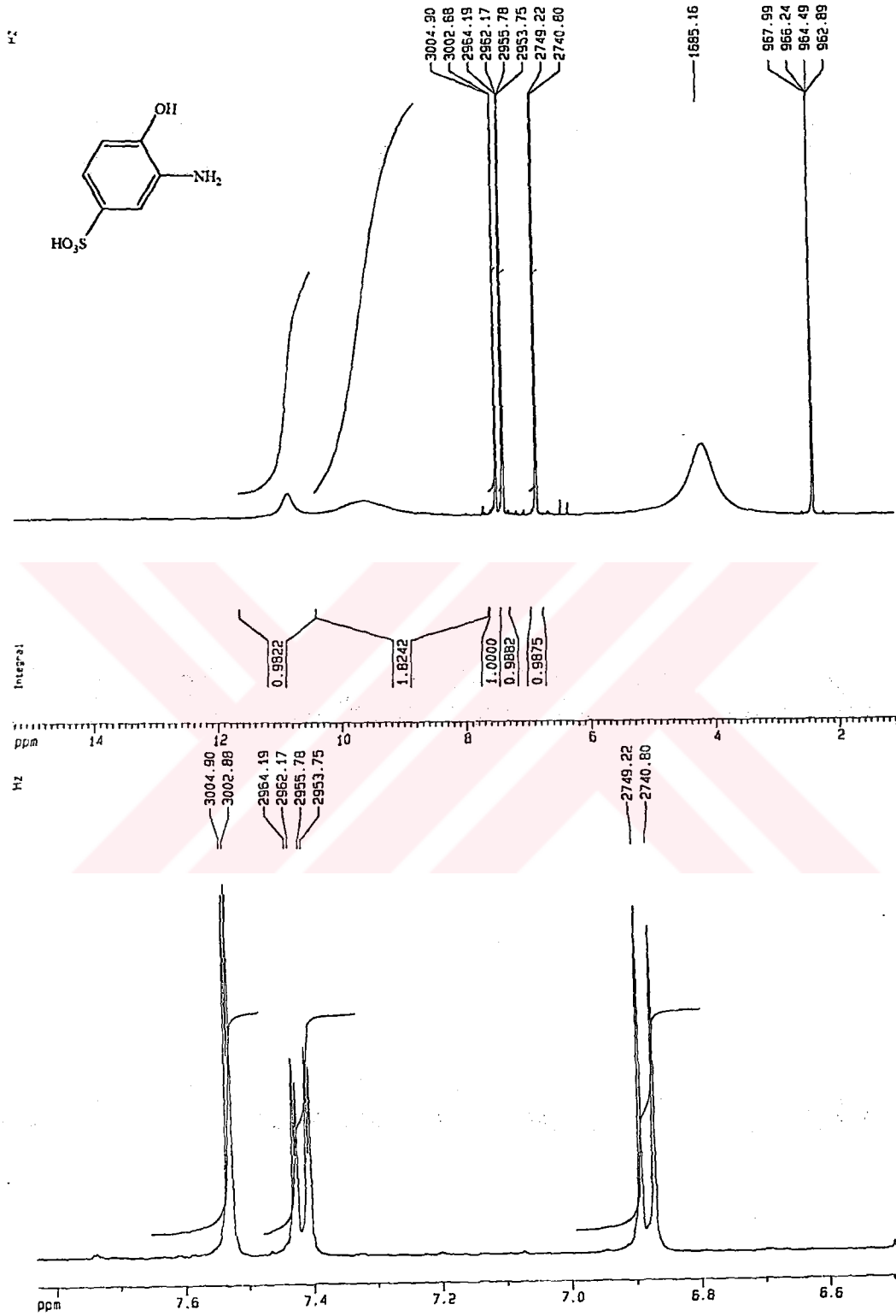
Şekil 3.13. 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzenin IR Spektrumu



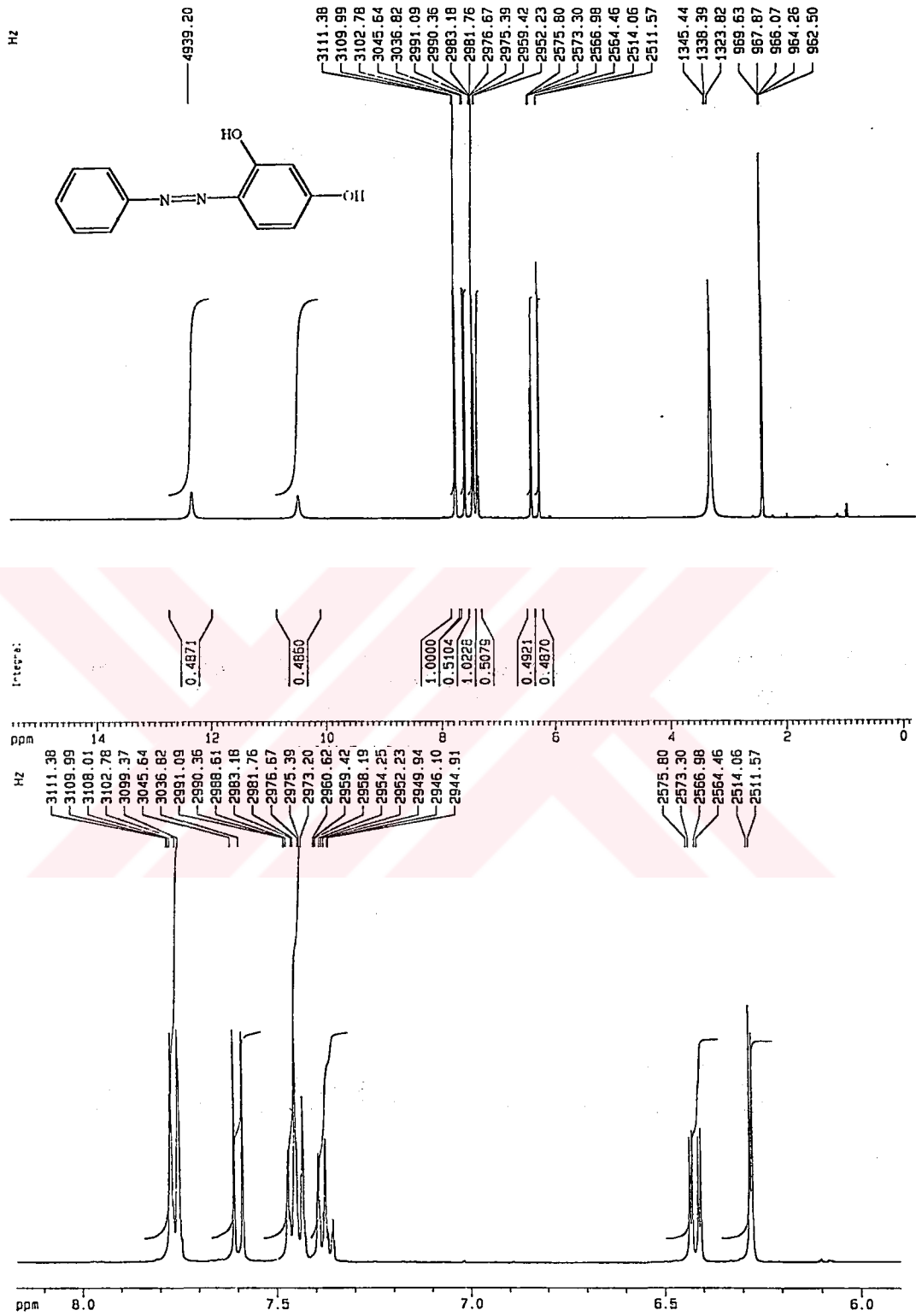
Şekil 3.14. 2',4'-dihidroksi-2-nitrozobenzenin IR Spektrumu



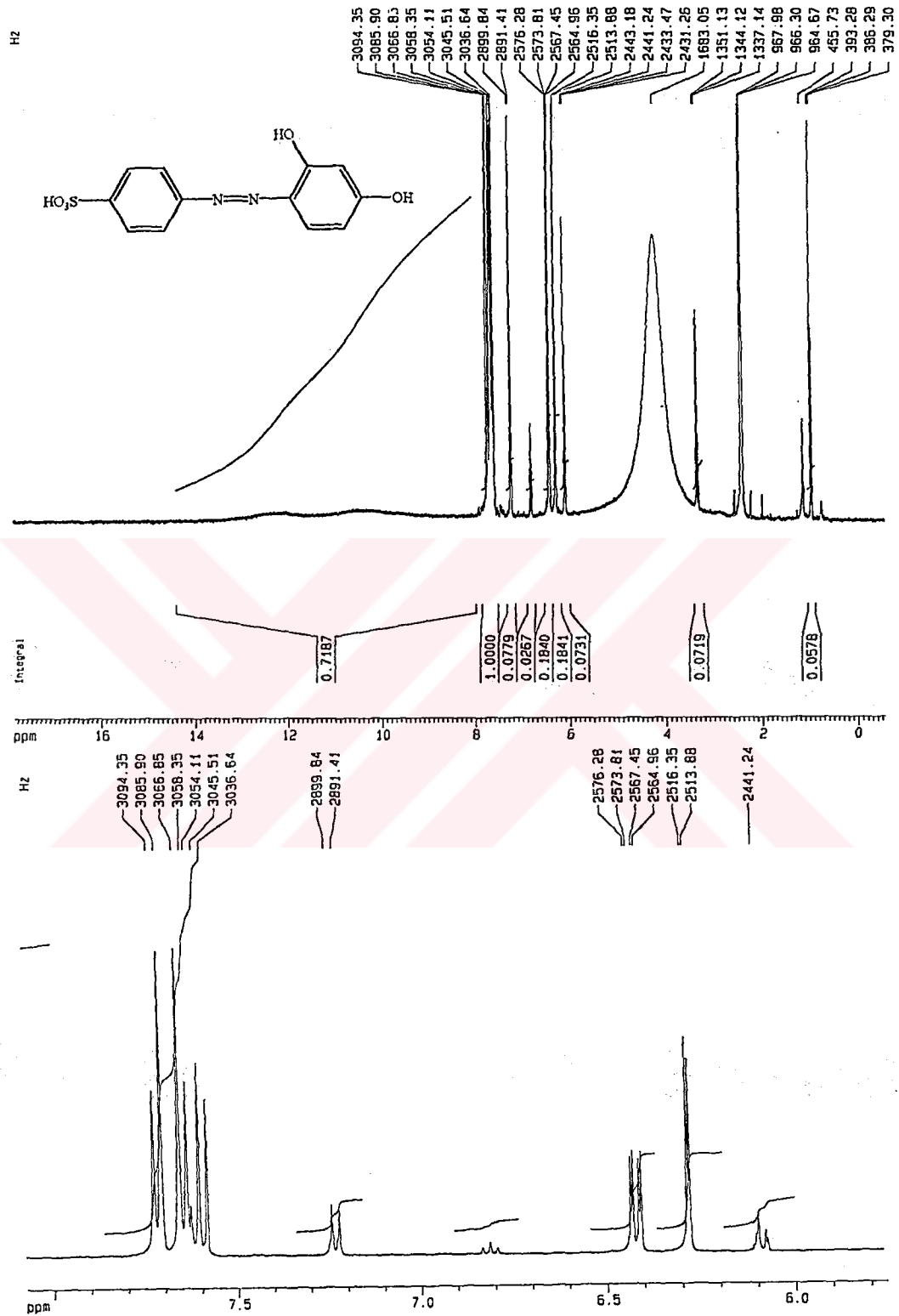
Şekil 3.15. 4-aminobenzenesülfonik asidin NMR spektrumu



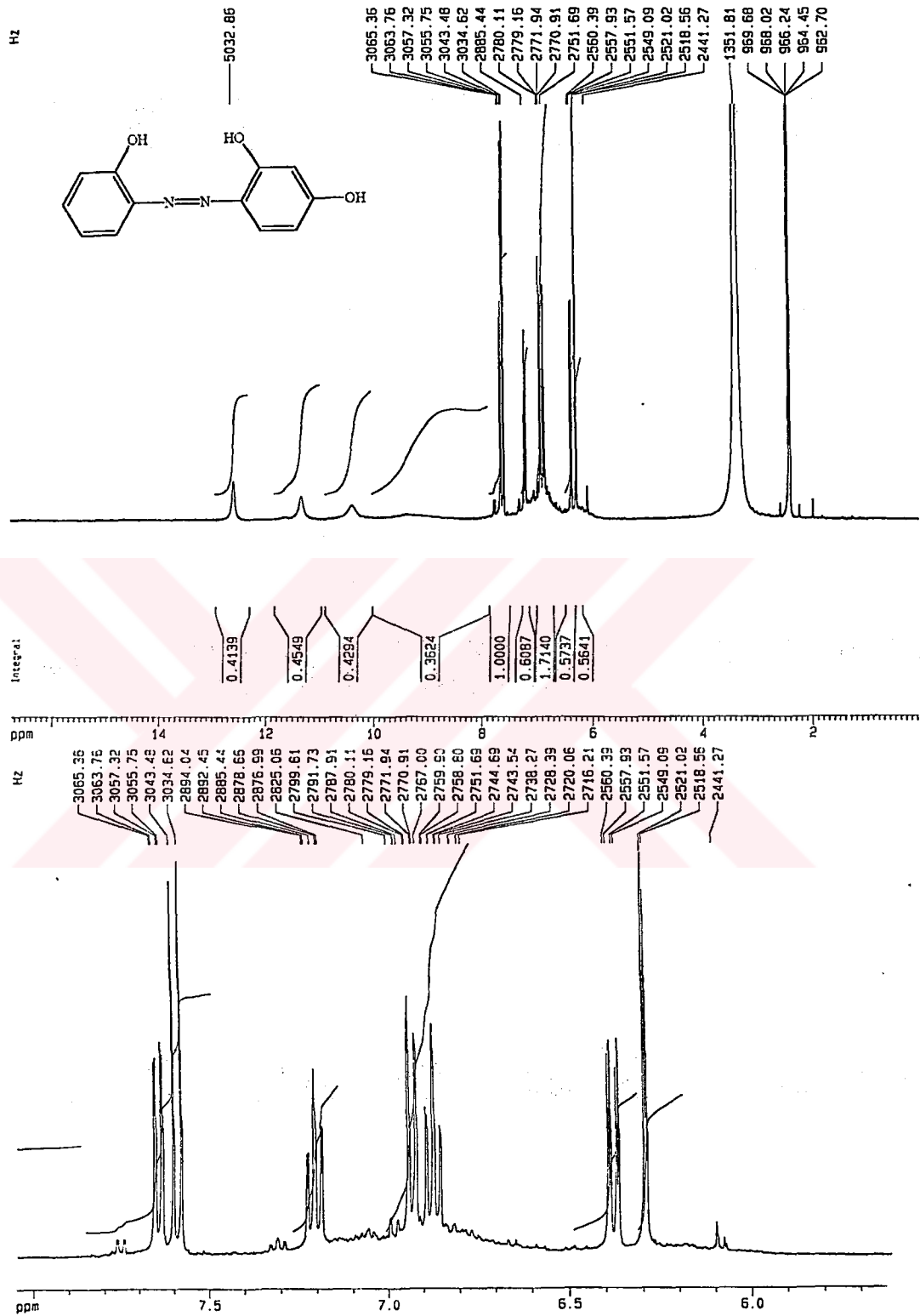
Şekil 3.16. 3-amino-4-hidroksibenzenstilfonik asidin NMR spektrumu



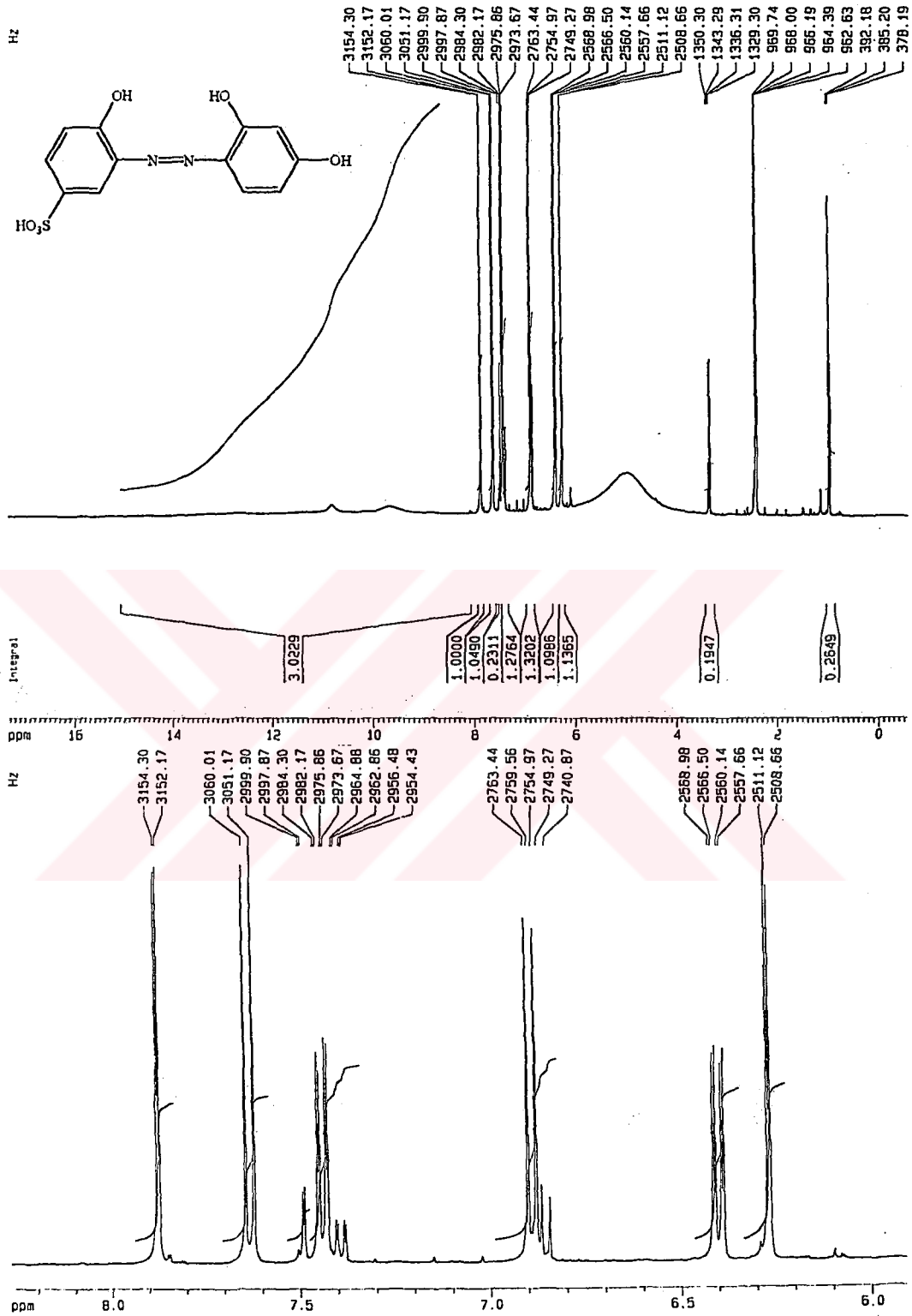
Şekil 3.17. 2',4'-dihidroksiazobenzenin NMR Spektrumu



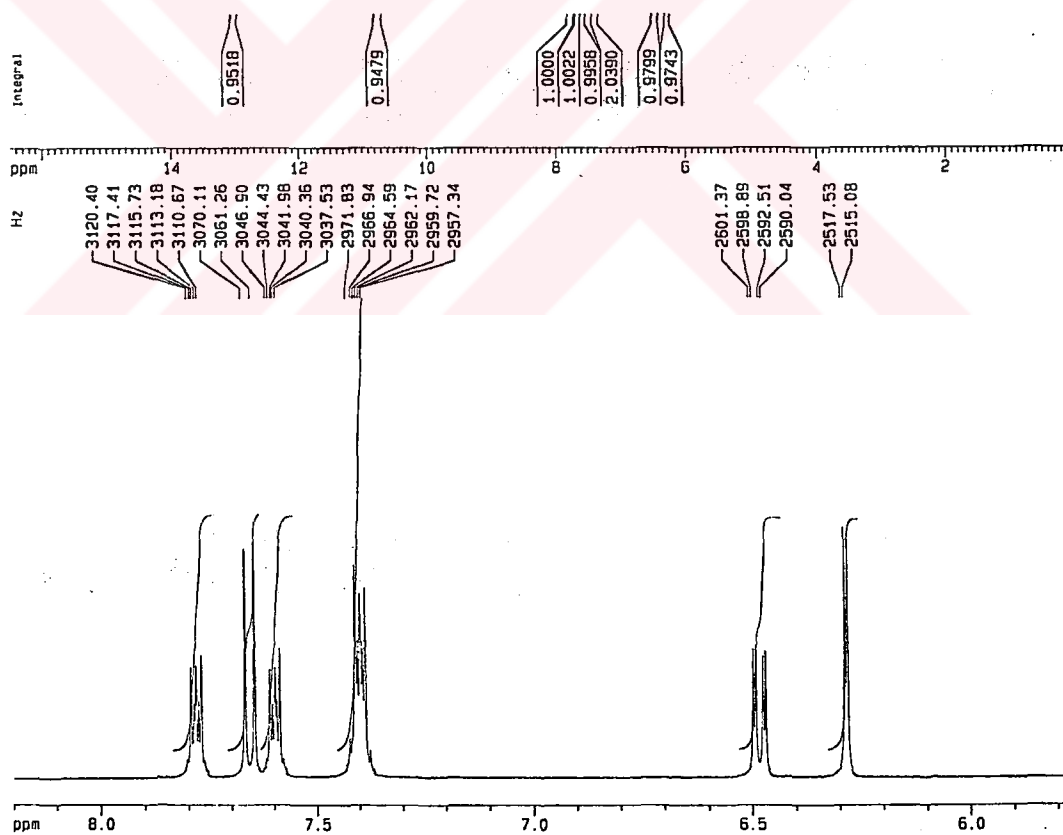
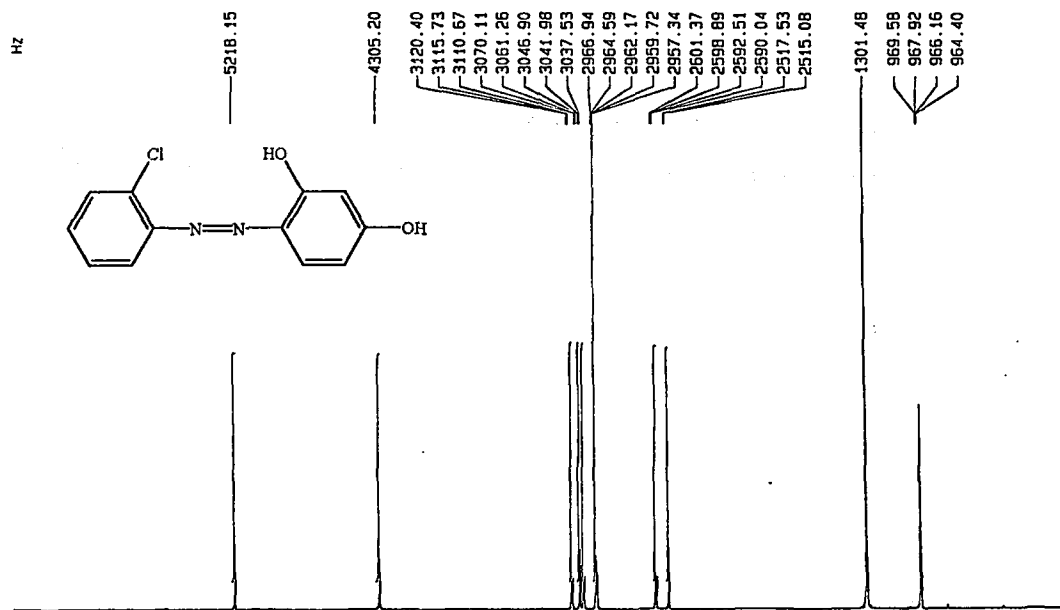
Şekil 3.18. 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzenin NMR Spektrumu



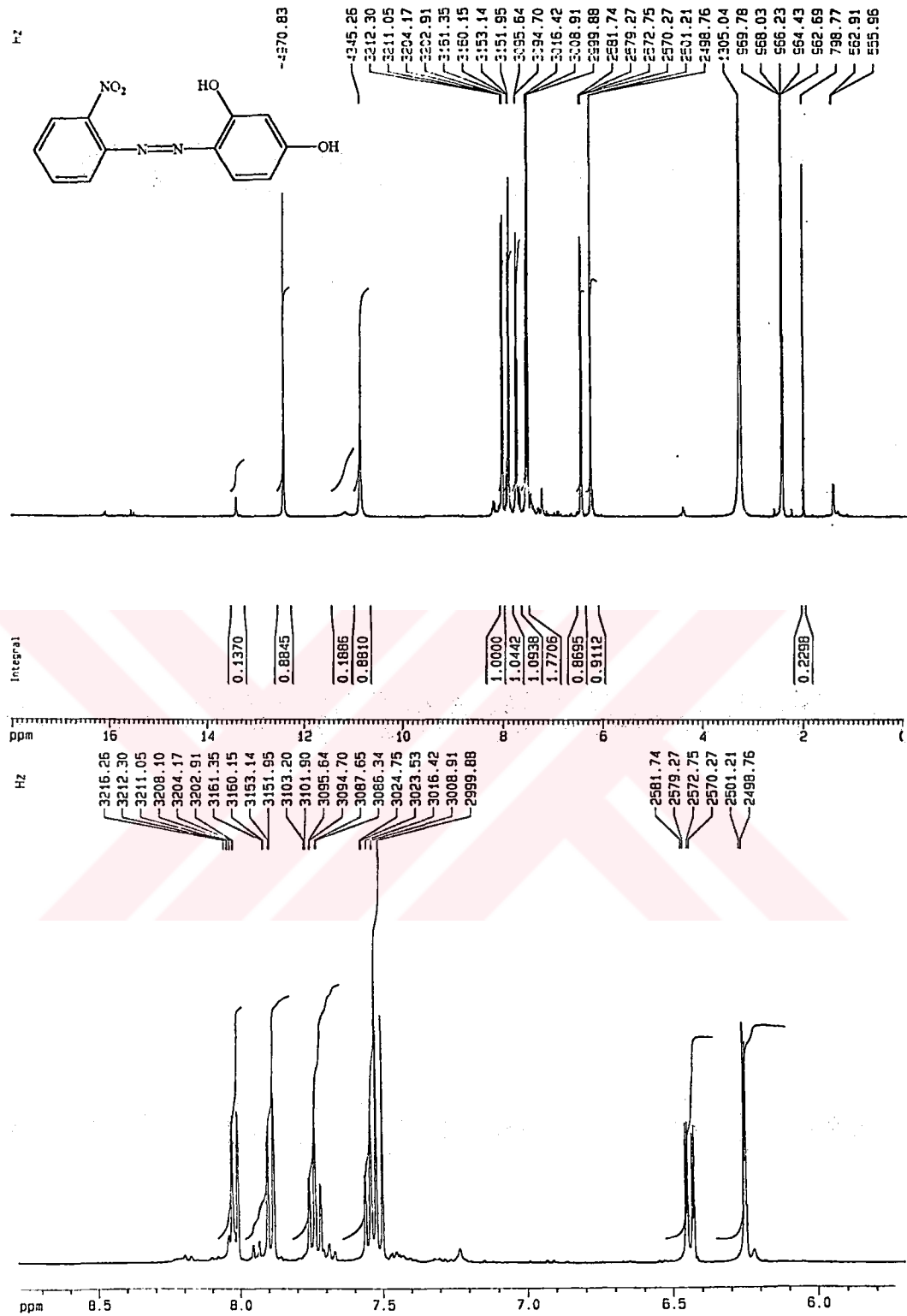
Şekil 3.19. 2,2',4'-trihidroksiazobenzenin NMR Spektrumu



Şekil 3.20. 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzenin NMR Spektrumu



Şekil 3.21. 2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzene'nin NMR Spektrumu



Şekil 3.22. 2,4'-dihidroksi-2-nitroazobenzenin NMR Spektrumu

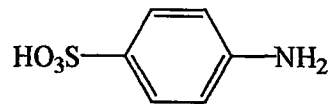
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Sülfolama Ürünlerinin Yapılarının Aydınlatılması

Sentezlenen 4-aminobenzensülfonik asit ve 3-amino-4-hidroksibenzensülfonik asitin KBr tablet hazırlanarak kaydedildi. Şekil 3.7'de 4-aminobenzensülfonik asitin IR spektrumu, Şekil 3.8'de de 3-amino-4-hidroksibenzensülfonik asitin IR spektrumu verilmiştir. Şekil 3.15'de 4-aminobenzensülfonik asidin, Şekil 3.16'da ise 3-amino-4-hidroksibenzensülfonik asidin NMR spektrumu verilmiştir.

4-aminobenzensülfonik asitin IR spektrumu incelenmiş ve literatürle karşılaştırıldığında uyum gösterdiği gözlenmiştir. 3440 cm^{-1} 'deki pikin $-\text{NH}_2$ grubuna ait gerilme bandıdır. 2917 cm^{-1} 'deki band aromatik $-\text{CH}$ titreşimlerini göstermektedir. Fenil halkasına ait tipik pikler 1589 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1174 ve 1124 cm^{-1} 'deki pikler $-\text{SO}_3\text{H}$ 'ın $-\text{SO}_2-$ simetrik gerilmesine, 1253 cm^{-1} 'deki pik de $-\text{SO}_2-$ asimetrik gerilmesine aittir. Benzen halkasındaki iki sübstitüentin konumları 838 cm^{-1} 'deki pikten yararlanılarak belirlenmiştir. Dolayısıyla bu sübstitüentlerin birbirlerine göre para konumunda buldukları söylenebilir.

4-aminobenzensülfonik asitin Şekil 3.15'deki NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik bölgede iki adet dublet yarıma gözlenmektedir. Bu pikler benzen halkasındaki para sübstitüsyonunu işaret etmektedir. Dolayısıyla 4-aminobenzensülfonik asitin IR ve NMR sonuçlarından açık yapısının (I) nolu yapı olduğu belirtilebilir.

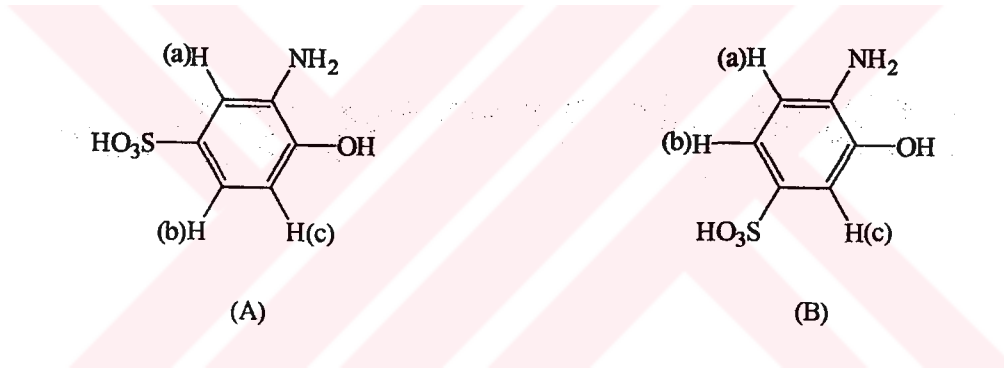


I

3-amino-4-hidroksibenzensülfonik asitin Şekil 3.8'deki IR spektrumu incelendiğinde 3455 cm^{-1} 'deki pikin $-\text{OH}$ grubunun, 3261 cm^{-1} 'deki pikin de $-\text{NH}_2$ grubunun varlığını gösterdiği belirlenmiştir. 1650 cm^{-1} ve 1510 cm^{-1} 'deki

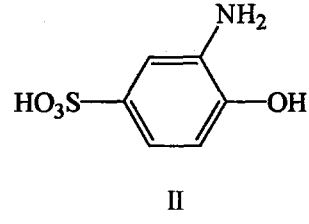
pikler fenil halkasının temel piklerine aittir. 1170 ve 1118 cm^{-1} 'deki pikler $-\text{SO}_3\text{H}$ 'a ait $-\text{SO}_2-$ simetrik gerilmesini, 1303 cm^{-1} 'deki pik de $-\text{SO}_2-$ asimetrik gerilmesini göstermektedir. 833 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik benzen halkasında iki komşu H'in bulunduğunu göstermektedir. Dolayısıyla halkaya yeni bağlanan $-\text{SO}_3\text{H}$ grubu $-\text{OH}$ ya da $-\text{NH}_2$ grubuna para konumda yer alabilir.

3-amino-4-hidroksibenzensülfonik asitin Şekil 16'da verilmiş olan NMR spektrumunda 11.66 ppm kimyasal kayma değerine sahip olan pik $-\text{OH}$ grubunun protonuna aittir. Burada $-\text{SO}_2-\text{OH}$ grubunun $-\text{OH}$ protonu ile fenole ait $-\text{OH}$ protonunun spektrumu çakışmıştır. 10.43 ppm'deki yayvan pik ise $-\text{NH}_2$ grubundaki protonların kimyasal kaymasını göstermektedir. 2-aminofenolün sülfolanması sonucu aromatik halkaya bağlanan $-\text{SO}_3\text{H}$ grubu ya $-\text{NH}_2$ ya da $-\text{OH}$ grubuna para konumda yer alacaktır. Bu durumda, aşağıdaki iki olası yapı ortaya çıkmaktadır:



(A) yapısında (a) ve (b) protonları $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi elektron çekici bir süstitüente yakın oldukları için aromatik bölgede daha düşük alana kaymışlar; (b) protonu 7.45 ppm'de, (a) protonu ise 7.66 ppm'de rezonans olmuştur. Eğer (B) yapısı doğru olsaydı (a) protonunun (b) ile orto etkileşimine girmesi gerekirdi. Bu durumda (a) ve (b) protonunun orto etkileşim sabiti $J_{ab}(\text{orto})$ 'nin değeri, (A) yapısında gözlenen J_{ab} 'den daha büyük olmalıydı. Çünkü (A) yapısında (a) protonunun (b) protonu ile meta etkileşimi sözkonusudur ve $J_{ab}(\text{meta})$ 'nin değeri $J_{ab}(\text{orto})$ 'dan küçüktür. NMR spektrumunda $J_{ab}=2.02$ olarak hesaplandığı için (a) ve (b) protonlarının meta konumda yer aldıkları ve dolayısıyla olası iki yapıdan (A) yapısının doğru olduğu kanıtlanmıştır. Böylece IR ve NMR sonuçları

incelenerek 3-amino-4-hidroksibenzensülfonik asite ait açık yapının (II) yapısı olduğu kanısına varılmıştır.



4.2. Monoazo Bileşiklerinin UV-Visible Absorpsiyon Spektrumları

Sentezlenen monoazo bileşiklerinin görünür bölge absorpsiyon spektrumları etilalkolde kaydedildi. Moleküllerin λ_{\max} değerleri çizelge 1'de verilmiştir:

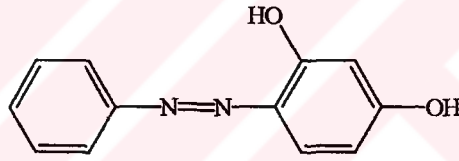
	1A	1B	2A	2B	3A	4A
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	381	388	420	401	395	411

Çizelge 4.1. Monoazo bileşiklerinin λ_{\max} değerleri

1A'nın görünür bölge absorpsiyon spektrumu çizelge 1'de görüldüğü gibi 381 nm'de gelmiştir. 1B'ye ait λ_{\max} değeri 1A ile karşılaştırıldığında 1B'de batokromik bir kayma olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin 1B'deki $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun elektron çekici özelliğinden kaynaklandığı söylenebilir. 2A molekülünde ise 1A ile karşılaştırıldığında belirgin bir batokromik etki gözlenmektedir. 2A molekülünde azo grubuna orto konumlu $-\text{OH}$ süstitüentinden dolayı tautomerizm gözlenebilmektedir. Dolayısıyla 2A molekülünün birbirine hızla dönüşebilen azohidroksi-ketohidrazon tautomerleri söz konusudur. UV spektrumundaki batokromik etki etilalkol gibi polar bir çözücüde, 2A'nın keto formunun daha yüksek oranda bulunduğunu gösterir. Çünkü, eğer azohidroksi formu daha yüksek oranda bulunsaydı azo bağındaki $-\text{N}$ ile $-\text{OH}$ grubu arasında gerçekleşecek molekül içi hidrojen bağı hipsokromik etkiye neden olurdu. Ancak 2A'nın UV spektrumu 1A ile karşılaştırıldığında belirgin bir kırmızıya kayma söz konusudur. 2B bileşiğinde ise 2A ile kıyaslandığında hipsokromik bir etki gözlenmektedir. Bunun nedeni, elektron çekici özelliğe sahip $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun kendine para konumlu olan $-\text{OH}$ grubundaki ortaklanmamış elektronların halkaya delokalizasyonunu engellemesinden veya tautomerik dengede daha düşük oranda keto formunun bulunabileceğinden kaynaklanabilir. 3A ve 4A moleküllerinde 1a'ya kıyasla belirgin bir batokromik etkinin gözlenmesi $-\text{Cl}$ ve $-\text{NO}_2$ gruplarının güçlü elektron çekiciliğinden kaynaklanmaktadır.

4.3. Infrared (IR) Spektroskopisi İle Monoazo Bileşiklerinin Yapı Karakterizasyonu

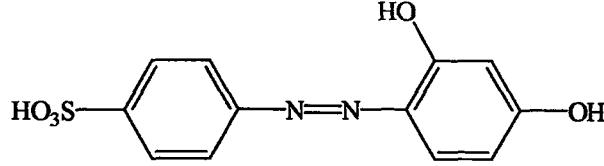
2',4'-dihidroksiazobenzen (1A)' in Şekil 3.9'da görülen IR spektrumu incelendiğinde 1410 cm^{-1} 'de —N=N— gerilmesine ait tipik pik gözlenmiştir. Spektrumda 3087 cm^{-1} 'den başlayıp 3669 cm^{-1} 'e kadar uzanan yayvan band —OH grubunun varlığını göstermektedir. Bu yayvan band —OH grubunun molekülüçi H bağı yapmış olabileceği olasılığını göstermektedir. Aromatik halkardaki süstitüentlerin konumlarının belirlenmesinde 761 cm^{-1} 'deki ve 811 cm^{-1} 'deki piklerden yararlanılabilir. 761 cm^{-1} 'deki pik benzen halkasında mono süstitüsyonun yani 5 komşu H'n bulunduğunu göstermektedir. 811 cm^{-1} 'deki pik ise aromatik halkada 1,2,4-tri süstitüe grupların olduğuna yani 2 komşu H'ın bulunduğuna işaret etmektedir. 1614 ve 1594 cm^{-1} 'deki bandlar fenil halkalarının varlığını gösteren temel piklerdir. Bu nedenle, 1A'ya ait bu IR sonuçlarına dayanılarak molekülün yapısının aşağıdaki yapıda olabileceği düşünölmüştür.



1A

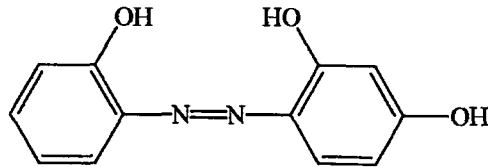
Şekil 3.10'daki 2',4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzen (1B)'nin IR spektrumu incelendiğinde 1492 cm^{-1} 'deki pikin tipik —N=N— bandının olduğu düşünölmüştür. Bu pikin 1A'ya göre daha yüksek bölgede gelmesinin nedeninin $\text{—SO}_3\text{H}$ grubunun olmasından kaynaklandığı söylenebilir. $3247\text{—}3679\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş band —OH grubunun varlığını göstermektedir. Aromatik —C-H gerilmelerine ait olduğu düşünölen band 2937 cm^{-1} 'de gelmiştir. 1604 ve 1542 cm^{-1} 'de fenil halkalarının varlığını belirten pikler gözlemlenmektedir. 636 cm^{-1} 'deki pik benzen halkasında para süstitüsyona işaret etmektedir. 856 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik ise aromatik halkada iki komşu H'ın bulunduğunu yani halkanın 1,2,4-trisüstitüe olduğunu göstermektedir. 1B molekülünde 1A'dan farklı olarak

—N=N—' e para konumunda bir —SO₃H grubunun bulunduğunu, 1162 ve 1122 cm⁻¹' deki simetrik -SO₂- gerilme bandı ve 1357 cm⁻¹'deki asimetrik -SO₂- gerilme bandı göstermektedir. Bu nedenle, 1B'ye ait bu IR sonuçlarına dayanılarak molekülün yapısının aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



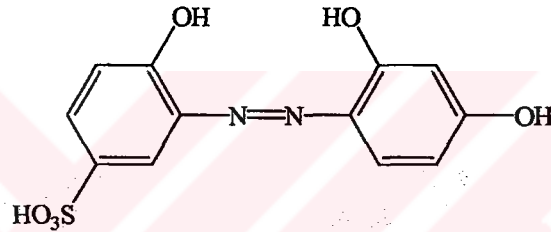
1B

2,2',4'-trihidroksiazobenzen (2A)'nın Şekil 3.11'deki IR spektrumu incelendiğinde —N=N— gerilmesine ait pikin 1382 cm⁻¹'de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin 1A yapısına göre daha düşük alanda gelmesinin nedeni molekülde mezomerik elektron itici özelliği olan —OH grubunun bulunmasından kaynaklanabilir. Halkalardaki —OH gruplarına ait pik geniş bir band halinde ortaya çıkmış ve 2956 cm⁻¹'deki aromatik —C-H gruplarının spektrumu ile örtüşerek 3689 cm⁻¹'e kadar uzandığı gözlemlenmiştir. 1623 cm⁻¹ ve 1473 cm⁻¹'deki pikler fenil halkalarının varlığını gösteren temel piklerdir. Spektrumda ortaya çıkan 761 cm⁻¹'deki pikin aromatik halkadaki orto süstitüsüyonu yani dört komşu H'ı gösterdiği söylenebilir. 821 cm⁻¹'deki pik ise benzen halkasındaki 1,2,4 trisüstitüsüyonu belirtmektedir. Bu açıklamalar ışığında 2A molekülünün aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



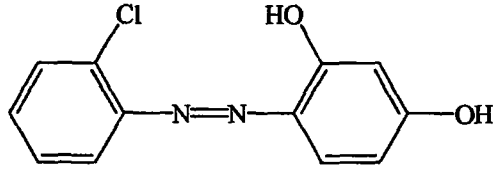
2A

Şekil 3.12'de 2,2',4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzen (2B)'nin IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda —N=N— gerilme bandının 1442 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin 2A'ya göre daha yüksek bölgede gelmesinin nedeni elektron çekici özelliğe sahip bir süstitüent olan —SO₃H grubunun varlığına bağlanabilir. Yine spektrumda tipik —OH gerilmelerine ait yayvan pik 3288-3669 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 2917 cm^{-1} 'de aromatik —C-H gerilmeleri gelmiştir. Fenil halkalarının varlığını gösteren bandlar 1623 cm^{-1} ve 1533 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 831 cm^{-1} 'deki pik benzen halkasında bir komşu H'in bulunabileceğini göstermektedir. Moleküldeki —SO₃H grubunun varlığını 1162-1122 cm^{-1} 'deki simetrik -SO₂- gerilmesine ait pik desteklemektedir. Bu açıklamalar ışığında 2B molekülünün aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



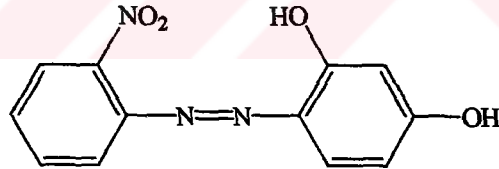
2B

2',4'-dihidroksi-2-kloroazobenzen (3A)'nın IR spektrumu Şekil 3.13'de verilmiştir. Spektrumda —N=N— gerilme bandının 1467 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin 1A'ya göre daha yüksek bölgede gelmesinin nedeni Cl'un elektron çekici özelliğinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda tipik —OH gerilmelerine ait geniş pik 3218-3708 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Fenil halkalarının varlığını gösteren bandlar 1614 cm^{-1} ve 1504 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 740 cm^{-1} 'deki pik benzen halkasında bir orto süstitüsyonun yani dört komşu H'in bulunabileceğini göstermektedir. 821 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik aromatik halkadaki 1,2,4 trisüstitüsyonu belirtmektedir. Spektrumda 862 cm^{-1} 'de görünen pikin —C-Cl bağına ait gerilmeyi gösterdiği söylenebilir. Bu IR sonuçlarına dayanarak 3A molekülünün aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



3A

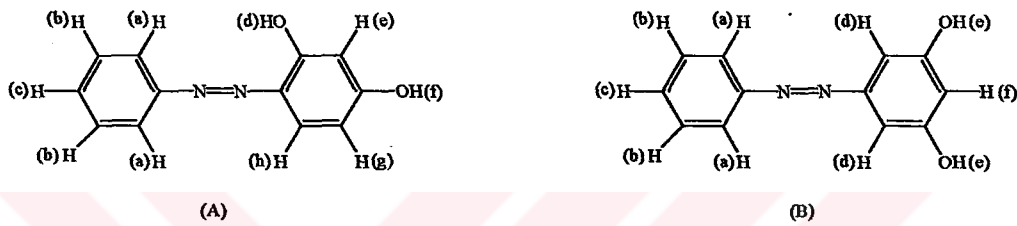
2',4'-dihidroksi-2-nitroazobenzen (4A)'nın IR spektrumu incelendiğinde —N=N— gerilme bandının 1455 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin 1A'ya göre daha yüksek bölgede gelmesinin nedeninin —NO₂ grubunun elektron çekici özelliğinden kaynaklandığı söylenebilir. $3237\text{-}3679\text{ cm}^{-1}$ 'deki yayvan pik —OH gruplarına ait gerilme bandıdır. Fenil halkalarının varlığını gösteren bandlar 1624 cm^{-1} ve 1492 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 740 cm^{-1} 'deki pik benzen halkasında bir orto süstitüsyonun yani dört komşu H'nin bulunabileceğini göstermektedir. 852 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik aromatik halkadaki 1,2,4 trisüstitüsyonu belirtmektedir. 1342 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikin —NO₂ grubunun simetrik gerilmesini gösterdiği söylenebilir. IR sonuçlarına göre yapılan bu açıklamalara dayanarak 4A molekülünün aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



4A

4.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi İle Monoazo Bileşiklerinin Yapı Karakterizasyonu

1A molekülünün Şekil 3.17'deki NMR spektrumu incelendiğinde moleküle ait temel piklerin -OH gruplarına ait protonlara ve iki farklı kimyasal çevreye sahip aromatik protonlara özgü olduğu gözlenmektedir. Azo kenetlenme reaksiyonunda benzen-1,3-diol kenetlenme bileşeninin diazobileşeni ile oluşturabileceği iki olası yapı söz konusudur. Olası bu iki molekülün (A ve B) açık yapısı aşağıda gösterilmiştir:

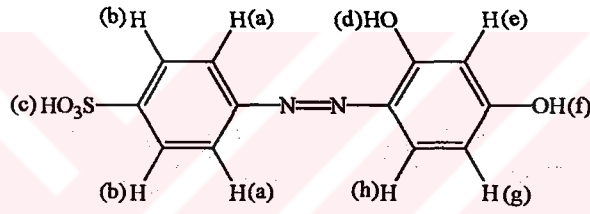


Eğer (B) yapısı doğru olsaydı iki hidroksil grubu aynı kimyasal çevreye sahip olduğu için üst üste çakışmış tek bir pik vermeliydi. Ancak 1A molekülüne ait NMR spektrumunda iki farklı yerde -OH protonları gözlenmektedir; çünkü (A) yapısında kimyasal çevresi farklı iki adet -OH protonu bulunmaktadır. Öte yandan NMR spektrumunda aromatik bölgede (h) ve (g) protonları için gözlenen sırasıyla dublet ve doubledublet yerine, (B) yapısında söz konusu (d) protonları için 2H integrasyonuna sahip tek bir dublet gelmesi gerekirdi. Öte yandan (A) yapısındaki (h) ve (g) protonları birbirine orto konumlu oldukları için aralarındaki spin-spin etkileşimi sonucu oluşan $J_{hg}(\text{orto})$ etkileşim sabitinin değeri, (B) yapısındaki (d) protonunun (f) protonu ile meta etkileşimine dayanan $J_{df}(\text{meta})$ etkileşim sabitinden daha büyüktür. NMR spektrumundan $J_{hg}(\text{orto})$ değeri 8.82 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla sentezlenen tüm monoazo bileşikleri için söz konusu olan iki olası izomer (A ve B)'den, NMR verilerine dayanarak, (A) yapısının doğru olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Sonuç olarak benzen-1,3-diol ile kenetlenme -OH grubuna orto konumundan gerçekleşmiştir.

1A molekülünde (d) protonu (f) protonuna göre daha düşük alanda rezonans olmuştur. Bunun nedeni (d) protonunun aril-azo (-N=N-Ar) gibi elektron çekici

bir gruba komşu olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde diğer aromatik halkadaki (a) protonları da elektron çekici aril-azo ($-N=N-Ar$) grubuna komşu olduğu için (b) ve (c)' ye göre daha düşük alanda rezonans olmuştur. (e) protonu kendine orto konumlu, elektron itici iki-OH grubundan etkilendiği için aromatik bölgeden daha yüksek bölgede gelmiştir. Benzer şekilde (g) protonu da $-OH$ grubundan dolayı daha yüksek alanda rezonans olmuştur; fakat (e) protonu iki $-OH$ grubunun etkisinden dolayı (g) protonundan daha çok yüksek alana kaymıştır. (h) protonu ise elektron çekici arilazo ($-N=N-Ar$) grubuna komşu olduğu için (g) protonuna kıyasla oldukça düşük alanda rezonans olmuştur. Bu NMR verileri değerlendirildiğinde 1A molekülü için yukarıda önerilen (A) yapısının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

1B molekülü için aşağıda gösterilen yapı önerilebilir:

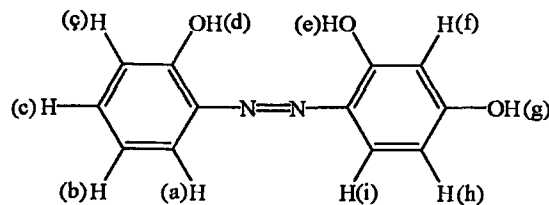


1B

Şekil 3.18'de verilen moleküle ait NMR spektrumu incelendiğinde 12.25 ppm'de integrasyonu iki olan oldukça yayvan $-OH$ piki gözlenmektedir. Bu spektrumdan (d) protonu ile $-SO_2-OH$ grubuna ait (c) protonunun çakışmış olduğu yorumu yapılabilir. Diğer $-OH$ grubuna ait (f) protonu 10.85 ppm'de, yani tipik kimyasal kayma değerinde gelmiştir. (e), (g) ve (h) protonları da 1A molekülündeki yerlerini korumuşlar ve neredeyse aynı kimyasal kayma değerlerinde rezonans olmuşlardır. Zaten sentezlenen bütün monoazo bileşiklerinde $-N=N-$ grubunun sağ tarafındaki aromatik bölgedeki protonların konumları daima sabittir. Her molekülde değişen azo grubunun solundaki aromatik halkadır, çünkü bu aromatik yapıda sübstitüentler her seferinde değiştirilmiştir. 1B molekülünde (b) protonları, elektron çekici $-SO_3H$ grubuna komşu olduğundan dolayı 1A'dakinden daha

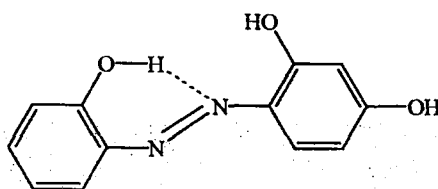
düşük alanda rezonans olmuştur. Bu açıklamalardan yararlanılarak 1B için önerilen açık yapının doğruluğu kanıtlanmıştır.

Sentezlenen 2A monoazo bileşiğinin Şekil 3.19'daki NMR spektrumunda üç farklı kimyasal çevreye sahip -OH protonları gözlenmektedir. Bu molekül için öngörülen olası yapı aşağıda gösterilmiştir:



2A

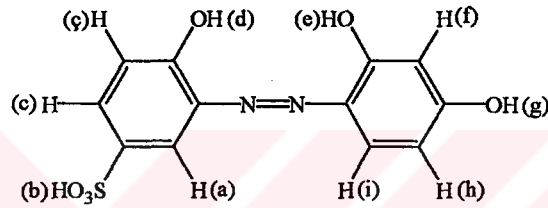
Bu üç -OH grubuna ait protonlar[(d), (e), (g)] sırasıyla 12.92 ppm, 11.83 ppm ve 10.89 ppm'de rezonans olmuşlardır. (d) protonunun diğerlerine göre en düşük alanda gelmesinin nedeni, -OH protonu ile N atomu arasında molekül içi bir hidrojen bağı olasılığından kaynaklanmaktadır. Bu molekül içi H bağı söz konusu proton etrafındaki elektron yoğunluğunu azalttığından o protonun daha düşük alanda rezonans olmasına neden olmuştur. Bu durum aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:



(e) protonu ise elektron çekici arilazo grubunun etkisi altında olduğu için (g) protonuna göre daha düşük alanda rezonans olmuştur. 2A molekülünün de NMR spektrumunda benzen-1,3-diolün tipik pikleri ortaya çıkmıştır. Öte yandan azo bağının solundaki aromatik halkada dört farklı kimyasal çevreye sahip dört proton (a, b, c, ç) bulunmaktadır. Bu dört proton içinde (a) -N=N- grubuna komşu

olduğu için en düşük alanda, (ç) protonu da elektron itici –OH grubuna komşu olduğu için diğerlerine göre en yüksek alanda rezonans olmuştur. 2A molekülü için elde edilen bu NMR bilgileri sayesinde yukarıda önerilen açık yapının doğru olduğu ispatlanmıştır.

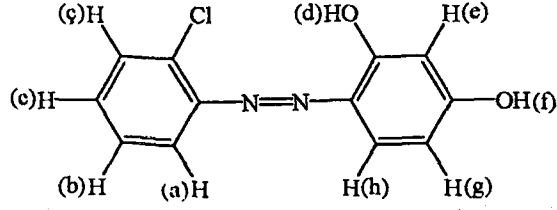
Aşağıda açık yapısı öngörülen 2B molekülü 4 adet –OH grubu içermektedir. Ancak Şekil 3.20'deki NMR spektrumunda aromatik –OH gruplarının rezonans olduğu bölgede integrasyonu üç olan iki farklı pik ve bunlardan daha düşük alanda integrasyonu bir olan oldukça zayıf ve çok yayvan bir –OH piki gözlenmektedir. (d) ve (e) protonları benzer kimyasal çevreye sahip olduklarından 10.80 ppm'de gelen pikin bu iki proton için ortak olduğu yorumu yapılabilir.



2B

9.60 ppm'de gözlenen pik ise (g) protonunun rezonansı sonucu ortaya çıkmıştır. 13.00 ppm'de gözlenen çok zayıf şiddetli pik ise –SO₂-OH grubuna ait (b) protonunun rezonansını göstermektedir. (a) protonu elektron çekici iki grubun komşuluğunda olduğundan dolayı (c) ve (ç) protonlarından daha düşük alanda rezonans olmuştur. (ç) protonu ise hidroksil grubuna komşu olduğu için (c) protonundan daha yüksek bölgede rezonans olmuştur. Diğer bütün monoazo bileşiklerinde sabit olan (f), (h) ve (i) protonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla 6.21, 6.40 ve 7.63 ppm olarak tespit edilmiştir. 2B molekülü için önerilen olası yapının doğru olduğu bu sonuçların değerlendirilmesi neticesinde anlaşılmıştır.

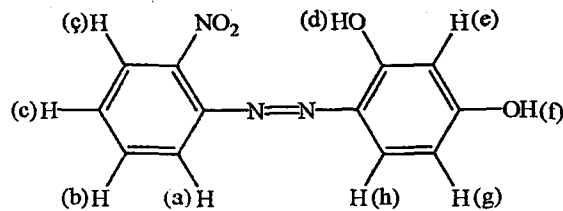
3A monoazo bileşiğine ait, Şekil 3.21'deki NMR spektrum verilerine dayanılarak aşağıdaki yapı öngörülmüştür:



3A

3A molekülünde elektron çekici $-Cl$ süstitüentinin etkisi sözkonusudur. $-Cl$ süstitüentine komşu (ç) protonu elektron çekici etkiden dolayı aromatik bölgede daha düşük alanda rezonans olmuştur. Ancak arilazo grubunun elektron çekiciliği $-Cl$ 'a göre nispeten daha güçlü olduğu için (a) protonu (ç)'ye göre daha düşük bölgede gelmiştir ve kimyasal kayma değeri 7.84 ppm'dir. (b) ve (c) protonları ise NMR spektrumunda integrasyonu 2 olan bir multipliyed çakışık pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu durum, iki protonun benzer kimyasal çevreye sahip olmalarından dolayı NMR spektrumunda iyi bir ayırımın gözlenememesinin bir sonucudur. Çünkü, nispeten az da olsa $-Cl$ süstitüentinin (c) protonu üzerinde de bir miktar etkisinin olma olasılığı sözkonusudur. Yine diğer monoazo bileşiklerinde gözleendiği üzere (e) protonu elektron itici iki hidroksil grubuna komşu olduğundan diğer protonlara göre en yüksek alanda rezonans olmuştur. (h) protonu da arilazo gibi elektron çekici bir grubun etkisinde kaldığı için (g)'ye oranla daha düşük alanda gelmiştir ve kimyasal kayma değeri 7.71 ppm'dir. 3A molekülü için yukarıda önerilen yapının doğruluğu bu değerlendirme neticesinde ispatlanmıştır.

4A molekülü için önerilen olası yapı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:



4A

Şekil 3.22’de NMR spektrumu verilmiş olan 4A molekülünü 3A’dan farklı kılan, 4A bileşiğinde $-Cl$ süstitüenti yerine $-NO_2$ grubunun bulunmasıdır. Dolayısıyla iki molekülün temel pikleri ortaktır, fakat $-NO_2$ grubunun elektron çekiciliği $-Cl$ ’dan daha güçlü olduğundan bu piklerde ufak kaymalar sözkonusudur. (ç) protonu bu durumdan en çok etkilenen protondur; bu proton 3A molekülünde 7.63 ppm’de rezonans olurken 4a bileşiğinde 8.00 ppm’de rezonans olmuştur. Benzer şekilde (b) ve (c) protonlarının kimyasal kayma değeri de 3A’dakinden daha düşük alanda gelmiştir. Azo bağının sağ tarafındaki aromatik bölge pikleri yine diğer monoazo bileşiklerinde olduğu gibi gözlenmiştir. Hidroksil grubuna ait (d) protonu 12.55 ppm’de, (f) protonu da 10.98 ppm’de rezonans olmuştur. Dolayısıyla 4A molekülü için yukarıda önerilen yapının doğru olduğu kanısına varılmıştır.

Sentezlenen tüm monoazo bileşiklerine ait UV, IR, NMR analiz sonuçları değerlendirilerek moleküllerin yapıları aydınlatılmıştır.

KAYNAKLAR

1. ZOLLINGER, H., *Color chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2 nd ed., VCH, Weinheim(1991).
2. SOLOMONS, T.W., ve FRYHLE, C.B., *Organik kimya*, Literatür yayıncılık, İstanbul(2002).
3. POHLAND, H.W., In: HAMPEL, C.E., HAWLEY, G.G., (eds.), *The encyclopedia of chemistry*, 3. ed., Van Nostrand Reinhold Co.(1973).
4. BOYD, S.N., In: CLARK, G.L.(ed.), *The encyclopedia of chemistry*, Asia publishing house(1961).
5. ANNEN, O., EGLI, R., HENZI, B., JAKOB, H., ve MATZINGER, P., *Replacement of disperse antraquinone dyes*, Rev. Progr. Coloration, **17**, 72-85 (1987).
6. HALLAS, G., *Developments in the chemistry and technology of organic dyes*, Blackwell scientific, London(1984).
7. TOWNS, AD., *Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazocomponents*, Dyes and Pigments, **42**, 3-28(1999).
8. CHOI, J-H., HONG, S-H., ve TOWNS, AD., J. Soc. Dyers Colourists, **115**, 32 (1999).
9. CHOI, J-H., HONG, S-H., LEE, E-J., ve TOWNS, AD., J. Soc. Dyers Colourists, **116**, 273 (2000).
10. STENBERG, E., ve DOLPHIN, D., *Infrared absorbing dyes*, Chapter 15, NewYork:Plenum, USA(1990).
11. HALLAS, G., ve TOWNS, AD., In: ANSELL, MF., editor, *Rodd's chemistry of carbon compounds*, Chapter 45, vol. IV, 2 nd ed., Amsterdam:Elsevier.
12. GORDON, PF., In: WARING, DR., HALLAS, G., editors, *The chemistry and application of dyes*, Chapter 8, NewYork:Plenum, USA(1990).
13. GREGORY, P., Rev. Prog. Coloration, **24**,1(1994).
14. SINGH, K., SINGH, S., ve TAYLOR, J.A., *Monoazo disperse dyes-part 1: synthesis, spectroscopic studies and technical evaluation of monoazo disperse dyes derived from 2-aminothiazoles*, Dyes and Pigments, **54**, 189-200(2002).

15. MOYLAN, CR., TWIEG, RJ., LEE, VY., ve SWANSON, SA., *Nonlinear optical chromophores with large hyperpolarizabilities and enhanced thermal stabilities*, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12599-12600(1993).
16. BURLAND, DM., MILLER, RD., ve WALSH, CH., *Second-order nonlinearity in poled-polymer systems*, *Chem. Rev.*, **94**, 31-75(1994).
17. HENDRICKX, E., WANG, JF., MALDONADO, J.L., ve PEYGHAMBARIAN, N., *Synthesis and characterization of highly efficient photorefractive polymer composites with long phase stability*, *Macromolecules*, **31**, 734-739(1998).
18. RUSS, H.W., ve TOPPE, H., *Eur. Pat. Appl.*, EP. 629, 667(1994).
19. IKEDA, T., ve TSUTUMI, O., *Science*, **268**, 1873(1995).
20. PENG, X.J., ve YANG, J.Z., *Chin. Image Sci. Practise*, **4**, 5(1998).
21. LIU, Z.F., HASHIMOTO, K., ve FUJISHIMA, A., *Nature*, **347**, 658(1990).
22. LITTLE, R.D., ve VENEGAS, G., *A new, mild method for the synthesis of azo compounds*, *J. Org. Chem*, **43**, 2921-2923(1978).
23. HASHIM, A.B., ELIE, A.J., ve NOEL, C., *Unusual and efficient (Z)-stereoselective peterson synthesis of 2-diethoxyphosphonyl-1-alkoxy-3-methylpenta-1,3-diens. Their use in the diels-alder reaction*, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2951-2954(1996).
24. PRASAD, P., ve WILLIAMS, D., *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, John Wiley and Sons: New York, USA(1991).
25. DALTON, L.R., HARPER, A.W., GHOSN, R., STEIER, W.H., ZIARI, M., FETTERMAN, H., SHI, Y., MUSTACICH, R.V., JEN, A.K.-Y., ve SHEA, K., *Synthesis and processing of improved organic second-order nonlinear optical materials for applications in photonics*, *J. Chem. Mater.*, **7**, 1060-1081(1995).
26. DALTON, L.R., HARPER, A.W., WU, B., GHOSN, R., LAQUINDANUM, J., LIANG, Z., HUBBEL, A., ve XU, C., *Adv. Mater.*, **7**, 519-540(1995).
27. MARKS, T.J., ve RATNER, M.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 155-173(1995).
28. McARDLE, C.B., *Side chain liquid crystal polymers*, Plenum and Hall: Glasgow(1989).

29. KUMAR, G.S., ve NECKERS, D.C., *Chem. Rev.*, **89**, 915-1925(1989).
30. XIE, S., NATANSOHN, A., ve ROCHON, P., *Recent developments in aromatic azo polymers research*, *Chem. Mater.*, **5**, 403-411(1993).
31. KUMAR, G.S., *Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design*, Technomic publishing co. inc.: Lancaster, Basel(1993).
32. BAIR, J.N., In: Gennaro, A.R., (ed), *Remington: the science and practice of pharmacy*, Chapter 79, p.1366, Easton, Pennsylvania(1995).
33. HASHIMOTO, Y.H., WATANABLE, H., ve DEGAWA, M., *Gann.*, **68**, 373 (1977).
34. NATIONAL CANCER INSTIUE, *Bioassay of azobenzene for possible carcinogenicity*, Tech. Pep. Ser.No 154; Dhew publ. No.(NIH79-1710) US Government printing office, Washington, USA(1979).
35. INTERNATIONAL AGENCY for RESEARCH on CANCER, *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: some aromatic azo compounds*, vol. 8, 1-357(1975).
36. LONGSTAFF, E., *An assessment and categorisation of the animal carcinogenicity data on selected dyestuffs and an extrapolation of those data to evaluation of the relative carcinogenic risk to men*, *Dyes and Pigments*, **4**, 243-304(1983).
37. BERSIER, P., VALPIANA, L., ve ZUBLER, H., *Chem. Ing. Tech.* **43**, 1311 (1971).
38. HUGHES, E.D., INGOLD, C.K., ve RIDD, J.H., *J. Chem. Soc.*, **58**, 65, 70, 77, 82, 86(1958).
39. FIERZ-DAVID, H.E., ve BLANGEY, I., *Fundamental processes of dye chemistry*, *Interscience*, New York, USA(1949).
40. SUCKFULL, F., ve DITTMER, H., *Chimia*, **15**, 137(1961).
41. CHRISTEN, M., FUNDERBURK, L., HALEVI, E.A., LEWIS, G.E., ve ZOLLINGER, H., *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1376(1966).
42. SCHMITT, C.C., MORITZ, C.A., PIZZOLATTI, M.G., ve YUNES, R.A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3684(1989).
43. MARTYNOFF, M., *Bull. Soc. Chim. France*, 214(1951).

44. OKUBO, M., ARATANI, H., GONDO, T., TAKAHASHI, T., ve KOGA, K.,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 199,203, 788(1983).
45. NOMURA, Y., ANZAI, H., TARAO, R., ve SHIOMI, K., Bull. Chem. Soc.
Jpn., **37**, 967(1964).
46. CURTIN, D.Y., ve TVETEN, J.L., J. Org. Chem., **14**, 411(1961).
47. FRØYEN, P., Acta Chem. Scand., **25**, 983, 2781(1971).
48. HUNIG, S.; BALLI, H., FRITSCH, K.H., HERRMANN, H., KOBRICH, G.,
WERNER, H., GRIGAT, E., MULLER, F., NOTHER, H., ve OETTE, K.-H.,
Angew. Chem., **70**, 215(1958).
49. HUNIG, S.; BALLI, H., BREITHER, E., BRUHNE, F., GEIGER, H.,
GRIGAT, E., MULLER, F., ve QUAST, H., Angew. Chem., **74**, 818; Angew.
Chem. Int. Ed. Engl., **1**, 640(1962).
50. HARTLEY, F.R., Austr. J. Chem., **21**, 2277(1968).
51. ASANO, T., ve OKADA, T., *Thermal Z-E isomerization of azobenzenes. The
pressure, solvent and substituent effects*, J. Org. Chem., **49**, 4387-4391(1984).
52. ASANO, T., ve OKADA, T., *Further kinetic evidence for the competitive
rotational and inversional Z-E isomerization of substituted azobenzenes*, J.
Org. Chem., **51**, 4454-4458(1986).
53. NISHIMURA, N., ve MOTOYAMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, 1(1984).
54. NISHIMURA, N., KOSAKO, S., ve SUEISHI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**,
1617(1984).
55. NISHIMURA, N.; TANAKA, T., ve SUEISHI, Y., J. Chem. Soc. Chem.
Commun., 903(1985).
56. NISHIMURA, N.; TANAKA, T., ASANO, M., ve SUEISHI, Y., J. Chem.
Soc. Perkin Trans. 2, 1839(1986).
57. ANDERSSON, J.A., J. Photochem., **22**, 245(1983).
58. MARCANDALLI, B., SEVES, A., DUBINI-PAGLIA, E., ve BELTRAME,
P.L., *Photochemical trans-cis isomerization of some 4-
diethylaminoazobenzenes*, Dyes and Pigments, **14**, 79-88(1990).
59. HASELBACH, E., Helv. Chim. Acta, **53**, 1526(1970).

60. LIEBERMANN, H., KIRCHHOFF, H., GLIKSMAN, W., LOEWY, L., GRUHN, A., HAMMERICH, T., ANITSCHKOFF, N., ve SCHULZE, B., *Liebigs Ann. Chem.*, **518**, 245(1935).
61. KUHN, R., ve BÄR, F., *Liebigs Ann. Chem.*, **516**, 143(1935).
62. SHAWALI, A.S., HARB, N.M.S., ve BADAHDAH, K.O., *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 1397(1985).
63. KELEMEN, J., KORMANY, G., ve RIHS, G., *Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes III. The tautomeric structure of 1-(4'-nitrophenylazo)-2-naphthylamine from crystal structure determination*, *Dyes and Pigments*, **3**, 249-271 (1982b).
64. KISHIMOTO, S., KITAHARA, S., MANABE, O., ve HIYAMA, H., *Studies on coupling reactions of 1-naphthol. 6. Tautomerism and dissociation of 4-arylozo-1-naphthols in various solvents*, *J. Org. Chem.*, **43**, 3882-3886(1978).