

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ BAZI AZOBOYARMADDELERİN METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAFET KILINÇARSLAN

OCAK 1999

DENİZLİ

84556

84556

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ BAZI AZOBOYARMADDELERİN METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

RAFET KILINÇARSLAN

Tez Savunma Tarihi : 22/02/1999

Tezin Danışmanı : Doç. Dr. Emin ERDEM

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANİTASYON MERKEZİ

Ocak-1999

DENİZLİ

Rafet KILINÇARSLAN tarafından YÜKSEK LİSANS tezi olarak sunulan “YENİ BAZI AZO BOYARMADDELERİN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI” başlıklı bu çalışma, jürimizce Pamukkale Üniversitesi Lisansüstü Öğretim ve Sınav Yönergesinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

22/02/1999

Üye : Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ



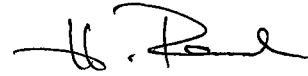
Üye : Doç. Dr. Emin ERDEM (Danışman)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12.03.1999...tarih ve 7.1.1-1 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Hikmet RENDE
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması T.C. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans programında yapılmıştır.

Bu araştırmanın yürütülmesinde, çalışmalarım süresince görüş ve desteklerini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden faydalandığım değerli hocam sayın Doç. Dr. Emin ERDEM' e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ ve Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ'e ayrıca Arş. Gör. İzzet ŞENER ve. Arş. Gör. Fikret KARCI' ya teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasına yönelik UV-VIS spektrumlarının alınmasında Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, IR ve Magnetik Süsseptibilite ölçümlerinin alınmasında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen/Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarları kullanılmıştır. Üniversitenin değerli yönetici ve ilgili öğretim üyelerine ve ayrıca Yrd. Doç. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Denizli, 1999

Rafet KILINÇARSLAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
2. BOYA VE BOYARMADDELER	5
2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	9
2.1.1. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler	9
2.1.1.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler	9
2.1.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler	10
2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler	11
2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler	14
3. AZO BOYARMADDELER	17
3.1. Adlandırma ve Tanımlama	17
3.2. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi	19
3.2.1. Kenetlenme Reaksiyonu	19
3.2.2. Aminlere Nitro Bileşiklerinin Katılması	23
3.3. Azo Boyarmaddelerinin Özellikleri	24
3.3.1. Çözünürlük	24
3.3.2. Renklilik	25

3.3.3.	Stereoizomerizm	26
3.3.4.	Spektroskopik Özellikler	27
4.	METAL KOMPLEKS BİLEŞİKLER	28
4.1.	Geçiş Metallerinin Özellikleri	28
4.2.	Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu	28
4.3.	Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı	32
4.4.	Geçiş Elementi Komplekslerinin Magnetik Özellikleri	34
4.5.	Magnetik Süseptibilite ve Manyetik moment	36
4.6.	Azo Boyarmadde Metal Kompleksleri	37
4.6.1.	1:1'lik Metal Kompleks Boyarmaddeler	41
4.6.2.	1:2'lik Metal Kompleks Boyarmaddeler	44
4.7.	Azo ve Kompleks Boyarmaddeleri Konusunda Yapılmış Bazı Çalışmalar	46
5.	MATERYAL VE METOT	48
5.1.	Kimyasal Madde ve Enstrümental Analiz Cihazları	48
5.2.	Ligandların Sentezi	50
5.3.	Kompleks Bileşiklerin Sentezi	51
5.4.	Job Metodu İle Metal/Ligand Oranının Belirlenmesi	54
6.	BULGULAR VE TARTIŞMA	55
6.1.	Ligandlar	55
6.1.1.	Erime Noktaları	55
6.1.2.	Renkleri	56
6.1.3.	Çözünürlük	56
6.1.4.	UV-VIS Analizleri	57
6.1.5.	IR Analizleri	59
6.1.6.	¹ H-NMR Analizleri	61
6.2.	Metal-Kompleks Azo Boyarmaddeler	63
6.2.1.	Erime Noktaları	63
6.2.2.	Renkleri	63
6.2.3.	Metal Oksit Renkleri	64

6.2.4. Çözünürlük	65
6.2.5. Elementel Analiz	67
6.2.6. Job Metodu İle Metal/Ligand Oranının Belirlenmesi	67
6.2.7. Magnetik Süseptibilite (Duyarlık)	69
6.3. Komplekslerin Spektrokimyasal Analizi	70
6.3.1. UV-VIS Analizleri	70
6.3.2. IR Analizleri	71

7. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
-----------------------------	-----------

KAYNAKLAR	77
------------------	-----------

ÖZGEÇMİŞ



ÖZET

Bu çalışmada, 2-klor-4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert butil azobenzen, 2-klor-4-nitro-2'-hidroksi-5'-sec butil azobenzen, 4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert butil azobenzen azo boyarmaddelerin ve Cu, Co ve Ni geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezi yapıldı.

Bu komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR, UV-VIS, Job metodu, magnetik süsseptibilite teknikleri ve erime noktası, kalsinasyon ürünlerinin renkleri gibi fiziksel özellikler kullanılarak aydınlatıldı.

ABSTRACT

In this study, the complexes of 2-chloro-4-nitro-2'-hydroxy-5'-tert-butylazobenzene, 2-chloro-4-nitro-2'-hydroxy-5'-sec-butylazobenzene, 4-nitro-2'-hydroxy-5'-tert-butyl-azobenzen and their Cu, Ni and Co transition metal complexes were synthesized.

The structure of these complexes were identified by elemental analysis, IR, UV-VIS spectra, Job Method, magnetic susceptibility techniques and by using their physical properties such as the colours of calcination product and melting points.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Dalga Boylarına Göre Işının Sınıflandırılması	06
Şekil 2.2. Görünür Bölge (Visible) Işınlarnın Dalga Boyları	06
Şekil 4. 1. Tetrahedral, Kare düzlem ve Oktahedral Geometrilerinde Elektrostatik Alan Etkisi İle d Orbitallerinin Enerjileri	30
Şekil 4. 2. Oktahedral Geometri	40
Şekil 4. 3. 1:1'lik Metal Komplekslerin Yüne Bağlanma Pozisyonları	43
Şekil 4. 4. 1:1'lik Metal Kompleks Boyarmaddelerin Yün Molekülüne Bağlanması	44
Şekil 6. 1. Sentezlenen Azo Ligandları	55
Şekil 6.2. L ₁ Ligandı UV-VIS Spektrumu	58
Şekil 6.3. L ₂ Ligandı UV-VIS Spektrumu	58
Şekil 6.4. L ₃ Ligandı UV-VIS Spektrumu	58
Şekil 6.5. L ₁ Ligandı IR Spektrumu	60
Şekil 6.6. L ₁ Ligandı ¹ H-NMR Spektrumu	62
Şekil 6.7. Cu(L ₁) ₃ Na Kompleksi İçin Metal/Ligand Oranı (Job metodu)	67
Şekil 6.8. Co(L ₁) ₃ Na Kompleksi İçin Metal/Ligand Oranı (Job metodu)	67
Şekil 6.9. L ₁ Ligandı UV-VIS Spektrumu	72
Şekil 6.10. Co(L ₁) ₃ Na Kompleksi UV-VIS Spektrumu	72
Şekil 6.11. Ni(L ₁) ₃ Na Kompleksi UV-VIS Spektrumu	72
Şekil 6.12. Cu(L ₁) ₃ Na Kompleksi UV-VIS Spektrumu	72
Şekil 6.13. L ₁ Ligandı ve Cu(L ₁) ₃ Na Kompleksi IR Spektrumları	73
Şekil 6.14. M(NO) ₃ Na Komplekslerin Genel Geometrik Yapısı	74
Şekil 6.15. Cu(L ₁) ₃ Na Kompleksinin Geometrik Yapısı	74

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Absorplanan Işığın Dalga Boyu İle Cisimlerin Renkleri	07
Tablo 2.2. Kromofor ve Oksokrom Gruplar	08
Tablo 2.3. Kromojen Bileşikler	08
Tablo 4.1. Çeşitli Geometrilere Kristal Alan Yarılmasından Sonra d Orbitallerinin (Dq) ₀ Cinsinden Bağlı Enerjileri	31
Tablo 6.1. Azo Bileşiklerin Molekül Ağırlığı, Erime Noktaları ve Renkleri	55
Tablo 6.2. Azo Bileşiklerin Bazı Çözücülerdeki Çözünürlükleri	57
Tablo 6.3. Azo Bileşiklerin Maksimum Absorbans Dalga Boyu Değerleri	59
Tablo 6.4. Azo Bileşiklerin Karakteristik IR Bantları (KBr disk)	59
Tablo 6.5. Kompleks Bileşiklerin Molekül Ağırlığı, Erime Noktaları ve Renkleri	63
Tablo 6.6. Metal Oksit Renkleri	64
Tablo 6.7. Kompleks Bileşiklerin Bazı Çözücülerdeki Çözünürlükleri	65
Tablo 6.8. Bazı Kompleks Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları	66
Tablo 6.9. Kompleks Bileşiklerin Magnetik Süseptibilite Sonuçları	69
Tablo 6.10. Kompleks Bileşiklerin Maksimum Absorbans Dalga Boyu Değerleri	71
Tablo 6.11. Kompleks Bileşiklerin Karakteristik IR Bantları (KBr disk)	71

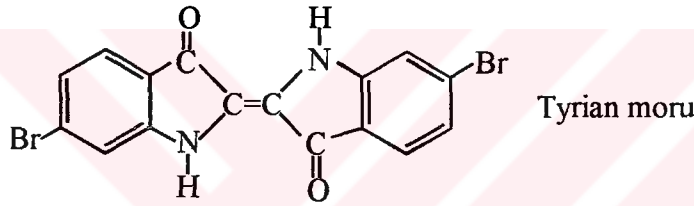
SİMGELER VE KISALTMALAR

IR	: Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Visible
$^1\text{H-NMR}$	: Nükleer Manyetik Rezonans
C.I.	: Color Index
DMF	: N,N-dimetil Formamit
THF	: Tetrahidrofuran
İnd.	: İndirgenme
Oks.	: Oksidasyon (yükseltgenme)
M, Me	: Metal atomu
E.A.N.	: Etkin atom numarası
V.B.T.	: Valans bağ teorisi
M.O.T.	: Moleküler orbital teori
K.A.T.	: Kristal alan teorisi
ç	: Çözünür
a.ç	: Az çözünür
çaç	: Çok az çözünür
s	: Keskin pik
o	: Yayvan pik
a	: Asidik
b	: Bazik
o-	: Orto
Ar	: Aromatik
tert	: Tersiyer
sec	: Segonder
$\bar{\nu}$	: Dalga Sayısı
λ	: Dalga boyu

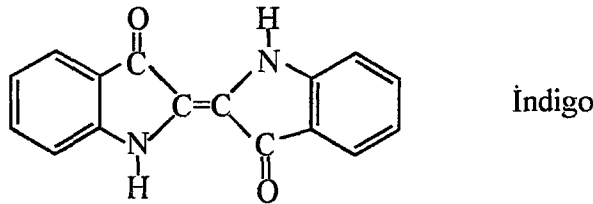
GİRİŞ

Günümüzde boyarmaddeler tekstil yanında kağıt, deri, mürekkep, besin maddelerinin boyanması gibi bir çok alanda kullanılır. İnsanlar eski çağlardan beri bitkisel ve hayvansal kökenli boyaları bilmekte ve kullanmaktadırlar. Bu boyalar içinde Tyrian moru, indigo ve alizarin adlı boyaların ekonomik ve tarihi önemi vardır /1/.

Tyrian moru, eski çağlarda seçkin sınıfların kullandığı çok pahalı bir boya olup Fenike (Lübnan) sahillerinde yaşayan bir tür yumuşakça olan “Murex Brandaris” den elde ediliyordu. Günümüzde çok pahalı olması nedeniyle artık kullanılmamakta, bunun yerine aynı rengi veren sentetik boyalar kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda Tyrian morunun 6,6'-dibrom indigo yapısında olduğu anlaşılmıştır

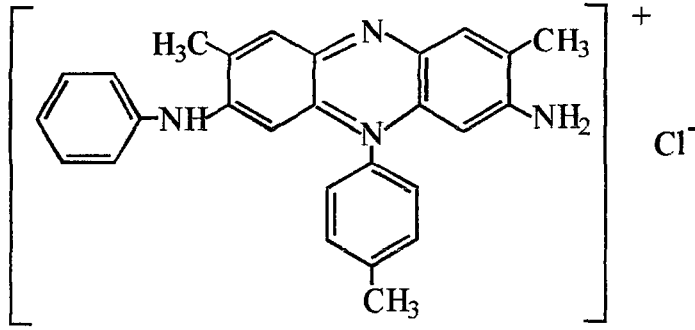


İndigo Boyası, geçen yüzyılın sonlarına kadar sadece indigo bitkisinden elde edilebilen mavi renkli bir boyadır. 19. yüzyıl sonlarına doğru sentetik indigo elde edilip, tabii indigodan daha ucuz olarak piyasaya sürülünce, çoğu Hindistan'da olan 4 milyon dönüm indigo ekim alanı yok denecek kadar azalmıştır. İndigo daha ziyade pamuklu kumaşların boyanmasında kullanılan bir boya olup, özellikle kot boyası olarak bilinir.



Alizarin boyası, kök boya adı verilen, Latince'de adı Rubia Tinctorum olan bir bitkinin köklerinden elde edilen kırmızı renkli bir boyadır. Bu boya, Türk Kırmızısı olarak

endüstrinin öncülerinden kabul edilir. Muavenin yapısı sentezinden 20 yıl sonra ancak aydınlatılabildiği



Mauveinin sentezini takip eden on yıl içinde magenta, rosanilin mavisi, anilin siyahı, metil menekşesi, Hoffmann menekşesi, aldehit yeşili gibi boyalar belli bir teorik temele dayanmadan tesadüfi deneyler sırasında sentezlenmiştir.

1868 tarihinde, Graebe ve Libermann ilk sentetik alizarini elde etmişlerdir. Peter Griess tarafından aromatik aminlerin diazolama reaksiyonlarının ve diazonyum bileşiklerinin kenetlenmesi reaksiyonlarının keşfedilmesi (1858 1864) ve Kekule tarafından benzenin yapısının aydınlatılması (1865) boya sanayiine büyük katkılarda bulunan önemli buluşlar olmuştur.

1870-1910 yılları boyaların altın devrini yaşadığı bir dönem olarak gösterilebilir. Bu tarihler arasında boyaların elde edilmeleri ve tatbik edilmeleriyle ilgili bir çok buluşlar boya endüstrisini kimya endüstrisinin en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu buluşlardan bazılarını kronolojik olarak şu şekilde sıralayabiliriz /1,2,3/.

1870’de, Kekule diazolanmış anilini fenole kenetleyerek ilk hidroksi azo boyayı elde etmiştir. 1880’de, Alman kimyacı A. Baeyer ilk sentetik indigoyu elde etmiştir. Read Holliday ve oğulları kumaş üzerinde azo boyası oluşturma metotlarının ilki olan para kırmızısı metodunu geliştirmişlerdir. 1884’de, P. Boettiger kongo kırmızısı, A. G. Green ise primulin adlı sülfür boyasını elde etmişlerdir.

1889-1899 yılları arasında, R. Lauc, K. Krekeler ve H. Ruzel yün boyamada kullanılabilecek ilk kromlamalı boyayı geliştirmişlerdir. 1890-1899 yılları arasında, H.R.Vidal tarafından tiyolama metodu keşfedilmiş ve 2,4 - dinitrofenolden sülfür siyahı adlı boya elde edilmiştir. Bu boya günümüzde en çok kullanılan boyalardan biridir. 1894-1899 yılları arasında, R. E. Schmidt tarafından alizarin siyanin ve alizarin safirol, O. Unger tarafından alizarin gök mavisi adlı boyalar keşfedilmiştir.

1901’de R. Bohn indantren mavisi, 1908’de Friedlaendar purpur adlı boyaların sentezini gerçekleştirmişlerdir /4/.

1910 yılına kadar belli başlı boya sınıfları oluşmuş ve her bir sınıftan bir çok boya keşfedilmiş bulunuyordu. Bundan sonra yapılan çalışmaların çoğu bilinen boyaların kullanım alanlarını genişletmek ve daha iyi boyama metotları geliştirmek üzerine yoğunlaşmıştır. Bu aşamadan sonra 1915’de “metal kompleks” boyarmaddeler, 1956’da reaktif boyarmaddeler piyasaya sürülmüştür.

Koordinasyon bileşiklerinin endüstride, biyolojik sistemlerde ve kimyasal işlemlerdeki önemi bilinmektedir. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki fonksiyonlarının açığa çıkarılması, bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına neden olmuştur. Yine günümüzde katalizörlerin kimyasal reaksiyonlardaki önemi sebebiyle koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya katkısı oldukça fazladır. Endüstride uygulanan bir çok katalizör esas

itibariyle koordinasyon bileşikleridir. Örneğin Zeigler-Natta Katalizörü, alüminyum ve titan komplekslerinden oluşur. Pigment olarak adlandırılan ve esas itibariyle birer koordinasyon bileşiği olan maddelerin de boya sanayiinde önemli kullanım alanları bulunmaktadır /5,6/.

Koordinasyon bileşikleri için kullanılan koordinasyon küresi tanımı genellikle metal atomu veya iyonu ile bunu çevreleyen ligandları ifade eder. Komplekslerin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen bu gruplardır. Bu tür bileşiklerin sentezini, yapısını ve bazı özelliklerini açıklayabilmek için çok sayıda çalışma yapılmış ve bir çok teori geliştirilmiştir. Bu teorilerden önemli olanları, Molekül Orbital Teorisi (MOT), Kristal Alan (KAT) ve Valan Bağ Teorisi (VBT) dir. Komplekste yer alan metal atomu veya iyonu genellikle geçiş elementleridir. Ligandlar ise, anyonik veya nötral atom ve/veya molekülüdür. Çeşitli organik bileşikler, özellikle aromatik ve olefin türevleri koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılmaktadır /5,6/.

Türkiye’de boya sanayisinin gelişimi ordunun ihtiyacı olan haki renkli boyanın üretimi ile başlamıştır. Sümerbank tarafından yapılan öneriler ışığında Karabük Demir Çelik Fabrikaları’nda yan bir tesis kurulmuş ve bu tesiste fabrikanın yan ürünlerinden olan antrasen adlı maddenin eritisi sonucu elde edilen “Karabük Hakisi” adı ile boyarmadde üretimi ilk kez 1943 yılında gerçekleştirilmiştir /4/.

Günümüzde ticari boyutlarda boyarmadde üretimi ve tüketimi, yeni boyarmaddelerin sentezlenmesi alanındaki çalışmalar devam etmektedir. Azo boyarmaddeleri ve metal içeren azo boyarmaddeler üzerinde en çok çalışılan boyarmaddelerdir. Bunlardan azo boyarmaddeler hemen hemen her alanda kullanılmakla beraber son yıllarda yapısında amino grubu içeren türlerinin kullanımı, kanserojen etkisi ve bu grupların oluşturduğu tuzların toprakta parçalanamaması nedeniyle kullanımı sınırlandırılmıştır.

Takdim edilen çalışmada literatüre uygun olarak sentezlenen yeni bazı azo boyalarının Co, Cu, Ni kompleksleri sentezlenmiş yapıları UV-VIS, IR, Magnetik Süsseptibilite (duyarlık), Elementel Analiz, Erime Noktası, Job metodu teknikleriyle aydınlatılmıştır.

2. BOYA ve BOYARMADDELER

Kavram olarak “boya” , pigment denilen renkli tozlarla bir sıvı bağlayıcıdan oluşan ve uygulandığı yüzey üzerinde bir film oluşturan karışımdır. Yine cisimlerin yüzeylerini dış kaynaklı etkilerden korumak ve güzel bir görünüm kazanmalarını sağlamak amacıyla kullanılan değişik renklerdeki maddelere boya denir. Boyarmadde ise, uygulandığı yüzeyde kimyasal bir dönüşmeye neden olarak ve yüzeyce kuvvetle özümленerek onun renk niteliğini kökten değiştiren yani cisimlerin kendilerini renkli yapmak için kullanılan maddelerdir. Bir maddenin boyarmadde olarak kullanılması net bir renge sahip olması, sabit olarak cisim üzerinde kalması, su, kimyasal madde ve değişik dalga boylarındaki ışığa karşı dayanıklı olmasına bağlıdır. Bilinen bütün boyarmaddeler organik yapılıdır. Kullanılan boyarmaddeler cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek bağlanmaktadır.

Soğuk, sıcak gibi subjektif bir kavram olan renk, cismin gözümüzde neden olduğu bir etkidir. Rengin tanımlanması olayı fiziksel ve psikolojik bir olgudur. Beynimizde uyandırılan ve insanlar arasında farklılık gösteren psikolojik renk, herhangi bir rengin insanlar arasındaki tanımladığı duyguların farklılığından dolayı ortaya çıkan bir renk karmaşasıdır. Fiziksel renk ise, ışığın fiziksel boyutlarının ölçü ve rakamlarla net olarak tanımlanması şeklinde ifade edilebilir ve spektroskopik yöntemlerle ölçülerek incelenir.

Rengin tanımladığımız bu iki anlamı arasındaki ilişki biraz karmaşıktır. Uyandırdığı psikolojik etki bakımından aynı olan iki ışığın fiziksel ölçümleri birbirlerinden farklı olabilir. Psikolojik renkler, fiziksel renkler hakkında net bir bilgi vermez. Dolayısıyla bilimsel alanda deneysel sonuçlar, veriler yorumlanırken spektroskopik ölçüm metotlarıyla belirlenen fiziksel renkler göz önünde bulundurulur.

Fiziksel ya da psikolojik olarak cisimlerin rengi, üzerine düşen ışığın dalga boyu ile farklılık kazanmaktadır. Üzerine ışık gönderilmeyen tüm cisimler siyah görüntü verirler. Kırmızı bir cisim üzerine mavi bir ışık gönderdiğimiz zaman cisim hemen hemen siyah görünür. Yine beyaz ışığa maruz kalan yeşil bir cisim, kırmızı veya turuncu ışık altında siyah renkte görülür. Sonuç olarak renk, cisimlerin aydınlanmasını sağlayan ışığa bağlı bir özelliktir /7/.

Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi gözümüzle algıladığımız elektromagnetik dalga bölgesi çok dar bir alandır. Göze görünen renkli ışınların dalga boyları 400-750 nm (4000-7500 Å) arasındadır.

10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	λ (cm)
X-ışınları	Uzak Mor Ötesi	Mor Ötesi (UV)	Görünür Bölge (Visible)	Yakın IR (near IR)	IR	Uzak IR (Far IR)	Mikro Dalga	Radyo Dalgaları	

Şekil 2.1. Dalga boylarına göre ışının sınıflandırılması

Mor	Mavi	Yeşil	Sarı	Turuncu	Kırmızı	
400	425	500	570	590	650	700 λ(nm)

Şekil 2.2. Görünür bölge (VIS) ışınlarının dalga boyları

Şekil 2. 2.'de görünür bölge ışınlarının renkleri ve dalga boyları verilmektedir. Bir cisim, üzerine düşen beyaz ışığın tamamını yansıtıyorsa göze beyaz olarak görünür. Yine cisim, gelen ışığın tamamını absorplayıp hiç yansıtma yapmıyorsa siyah olarak görünür. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıktan belli dalga boyundaki bazı ışık ya da ışıkları absorbe ediyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışınların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür. Spektrumda belli dalga boyuna sahip öyle renkler vardır ki bu dalga boyundaki ışıkları birbiriyle karıştırdığımızda beyaz ışık elde edilir. Bu renklere komplementer (tamamlayıcı) renk adı verilir. Örneğin mavi ışık ile sarı ışık komplementerdir. Beyaz ışıktan sarı absorplanırsa mavi renk görülür. Tablo 2. 1.'de absorplanan ışığın dalga boyu ile oluşan cisim renkleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Absorplanan ışığın dalga boyu ile cisimlerin renkleri

Absorpladığı Işığın Dalga Boyu (nm)	Absorplanan Renk	Cismin Rengi
400-435	mor	yeşilimsi sarı
435-480	mavi	sarı
480-490	yeşilimsi mavi	turuncu
490-500	mavimsi yeşil	kırmızı
500-560	yeşil	magenta
560-580	sarımsı yeşil	mor
580-595	sarı	mavi
595-605	turuncu	yeşilimsi mavi
605-750	kırmızı	mavimsi yeşil ve yeşil

Boyar maddelerin kullanıldığı cisimleri renklendirmesi, boya molekülündeki bazı gruplardan kaynaklanır. Boyalarda asıl rengi taşıyan kısma kromofor (renk taşıyan) denir. Kromofor grupların her birinin sahip oldukları titreşim frekansları ve dalga boyları farklıdır. Bu sayede her bir kromofor grup farklı dalga boyundaki ışınları absorbe eder veya yansıtır.

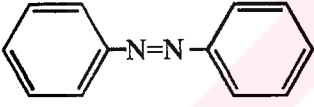
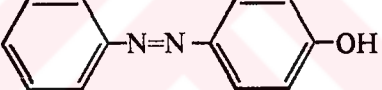
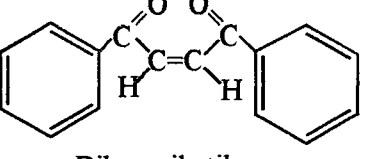
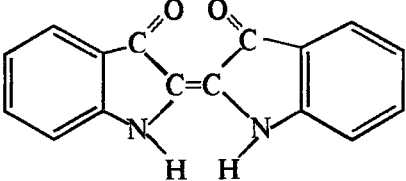
Renklerin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi bugün de diğer nedenlerle birlikte renkliliğin temel şartları arasında sayılmaktadır. 1876'da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisinde bileşiğin renkliliği molekülünde doymamış karakterde nitrozo ($-N=O-$) veya nitro ($-NO_2$), karbonil ($>C=O$), azo ($-N=N-$) gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil ($-OH$), amino ($-NH_2$) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir /2,7/.

Doymamış karakterdeki gruplara, renk verici anlamına gelen "kromofor", renk artırıcı anlamına gelen gruplara "oksokrom", bu grupları taşıyan bileşiklere ise "kromojen" adı verilir. Bu gruplar Tablo 2.2 ve 2.3' de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Kromofor ve oksokrom gruplar

Kromofor Gruplar	Oksokrom Gruplar
$-N=N-$ (Azo)	$-NH_2$ (Amino)
$>C=O$ (Karbonil)	$-NHR$ } (Süstitüe amin)
$>C=C<$ (Etilen)	$-NR_2$ }
$-N \begin{smallmatrix} O \\ // \\ O \end{smallmatrix}$ (Nitro)	$-OH$ (Hidroksil)
$\diagup C=NH$ (Karboamino)	$-SH$ (Tiyohidroksi)
$\diagup C=S$ (Tiyokarbonil)	$-OCH_3$ (Metoksi)
$-N=O$ (Nitrozo)	$-SO_3H$ (Sülfonik asit)
	$-O-C_6H_5$ (Fenolik)

Tablo 2.3. Kromojen bileşikler

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 Azobenzen	$-OH$	 p-hidroksi azobenzen
 Dibenzoyl-etilen	$\begin{smallmatrix} H \\ \\ -N- \end{smallmatrix}$	

Boyalara istenilen özellikler verilmek üzere donör (elektron verici) ve akseptör (elektron alıcı) denilen polar gruplar dahil edilir. Bu gruplar, doymamış gruplardaki π bağlarının polarlaşmasını ve böylece molekülün aktif hale gelmesini sağlar. Akseptör grup sınıfına giren gruplara; $-SO_3H$, $-COOH$, $-NO_2$ vb. , donör gruplara; $-OH$, $-NH_2$, $-Cl$ vb. örnek olarak verilebilir. Bu tür gruplar molekül zincirindeki π -bağının polarlaşmasına, elektronların

yer değiştirmesine böylece molekülün aktiflenme enerjisinin düşmesine ve rengin daha da koyulaşmasına sebep olur.

2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlük, kimyasal yapı, kullanılış yerleri ve boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikler göz önünde bulundurularak sınıflandırılabilir. Bu özelliklerden bazıları aşağıdaki bölümlerde verilmiştir /2,3/.

2.1.1. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler

2.1.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler,

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil eden grubun karakterine göre üçe ayrılır.

a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler: Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

2.1.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler,

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıfa giren boyarmaddeler her çeşit organik çözücülerde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprej veya lak halinde yüzeye uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözülebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

d) Polikondensasyon Boyarmaddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan Inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde Na_2S ile polimerik yapıda disülfürleri oluştururlar.

e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer.

f) Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar), boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafi boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle boyarmaddeler uygulanan yöntemlere göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır /2, 3, 7/.

a) Bazik (katyonik) Boyarmaddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Renkli kısım katyon halinde bulunur ve $[B.M. NH_4]^+ Cl^-$ genel formülü ile gösterilirler. Bu nedenle bunlara son zamanlarda katyonik boyarmaddeler denmeye başlanmıştır. Bu tür boyarmaddeler, pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluştururlar. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, potasyum-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlanma gerekir. Bu boyama metodu artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama hashıkları düşüktür.

b) Asit Boyarmaddeler: Genel formülleri $Bm-SO_3^- Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $(-SO_3H)$ sülfonik asit grubu veya $(-COOH)$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamit, katyonik modifiye akrilonitril elyafi ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmez. Asit boyarmaddelerle protein ve poliamit elyaf ilişkisi iyonik

bağ şeklidir. İstisnaları olmakla beraber birçok asit boyar maddenin selülozik elyafa karşı affiniteleri yoktur.

c) Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler): Direkt boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre mono, dis- veya poliazo bileşikleridir. Yapıları sülfö veya karbonik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Bu boyarmaddeler suda çözünen bileşikler olup, selülozik elyafı nötral veya bazik (bazende asidik) ortamda, bir elektrolit beraberinde kaynama sıcaklığında boyarlar. Çözünürlük molekülde bulunan sülfon, bazen de karboksil grupları ile sağlanır. Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle $[B.M.SO_3]^-$ Na^+ genel formülü ile gösterilirler. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlanma) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiç bir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıkları) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

d) Mordan Boyarmaddeler: Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel grup içerirler, bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

e) Reaktif Boyarmaddeler: Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca

yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

f) Küpe Boyarmaddeleri: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direk boyarmaddeler gibi elyaf affitinesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde oksokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

g) İnkişaf Boyarmaddeleri: Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddelerde denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bu tip boyarmaddelerde elyafa affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir, daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen hale dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

h) Metal-Kompleks Boyar Maddeler: Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturmaları ile sentezlenen boyarmaddelerdir. Metal kompleks boyarmaddeler konusu azo boyarmaddeleri konusundan sonra bu başlık altında verilmiştir.

i) Dispersiyon Boyarmaddeleri: Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri

başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

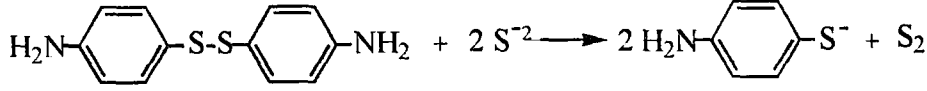
j) Pigment Boyarmaddeleri: Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170°C'de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir. Bu kusurları gidermek için son zamanlar da araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

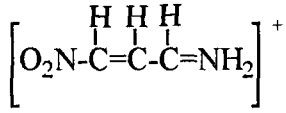
Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Kromojen, oksokrom (renk artırıcı) grupları taşıyan bileşiklere denir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

- a-** Nitro ve nitroso boyarmaddeleri
- b-** Kükürt boyarmaddeleri
- c-** Polimetin Boyarmaddeleri
- d-** Arilmetin boyarmaddeleri
- e-** Aza [18] annulen boyarmaddeleri
- f-** Karbonil boyarmaddeleri
- g-** Azo boyarmaddeleri

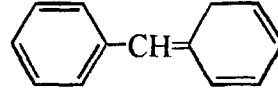
olmak üzere 7 grup altında toplanabilir /2/. Aşağıda her bir grup boyarmaddeye birer örnek verilmiştir. Bunlardan sadece hazırlanan ligandlarla ilgili olması bakımından nitro ve nitroso boyarmaddeleri ile azo boyarmaddeleri üzerinde durulacaktır.



Kükürt Boyarmaddesi



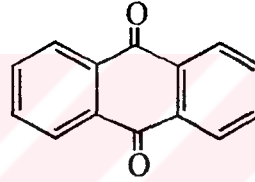
Polimetin Boyarmaddesi



Arilmetin Boyarmaddesi

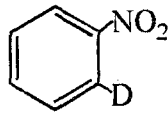


Aza [10] Annulen Boyarmaddesi



Karbonil Boyarmaddesi

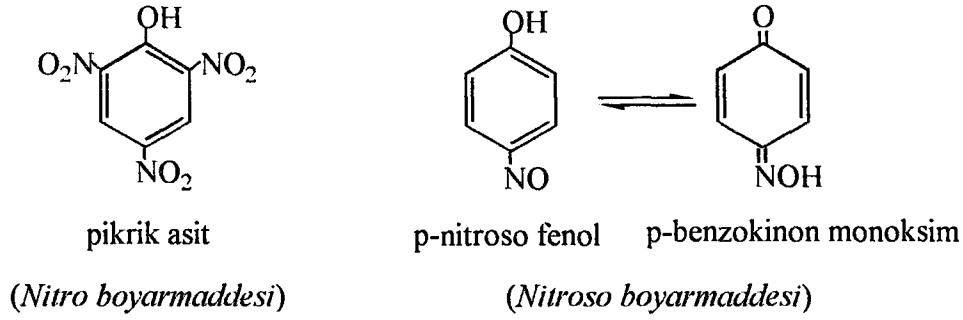
a) Nitro ve Nitroso Boyarmaddeleri: Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile birlikte elektrodonor grup ihtiva eder. Teknikte önemli olan bu grup boyarmaddelerin tümünde nitro veya nitroso grubu ile elektrodonor grup birbirine göre orto pozisyonunda bulunmaktadır.



D = elektro donör grup, -OH, -NR₂

Nitroso bileşikleri çoğu kez diğer boyarmaddelerin sentezinde kullanılır. Yalnız başlarına hiçbir boyarmadde özelliği taşımazlar. o- nitroso bileşikleri kompleks teşkil edici karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde

özelliği gösterirler. Nitro boyarmaddelerinden ise teknik öneme sahip olanlar o- yerinde elektrodonör grup ihtiva edenlerdir. Pikrik asit bilinen en eski nitro boyarmaddedir.



g) Azo Boyarmaddeler: Organik kökenli boyarmaddelerin en önemli bölümünü oluşturan ve sayı açısından diğer gruplardaki boyarmaddelerin toplamından fazla olan azo boyarmaddeler çalışma konusunun temelini teşkil ettiğinden ayrı bir bölüm altında verilmiştir.

3. AZO BOYARMADDELER

Azo Bileşikleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilirler. Bunlardan boyama özelliğine sahip olanlarına da azo boyarmaddesi denir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına σ bağı oluşturarak bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Alifatik azo bileşiklerinin renk şiddetleri düşüktür. Bu nedenle azo boyarmaddelerinin çoğunluğunda azota bağlı grupların en az biri aromatiktir. Azo boyarmaddeleri; $Ar_1-N=N-Ar_2$ (aromatik azo bileşikleri), $R_1-N=N-R_2$ (Alifatik azo bileşikleri), $Ar-N=N-R$ (alifatik-aromatik azo bileşikleri) formülleriyle gösterilebilir.

Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar.

Azo boyalar tüm boya maddeleri içinde en önemli kısmı oluştururlar. Başta tekstil sanayii olmak üzere lak-boya, poliografi, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik liflerin üretimi ve diğer sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılırlar. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyaların yaklaşık yarısı azo boyalardır /2/.

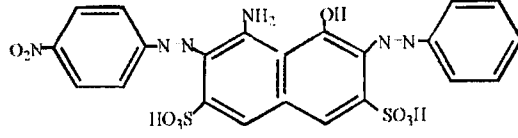
3.1. Adlandırma ve Tanımlama

Azo boyarmaddeleri yapısındaki azo grubu sayısına bağlı olarak mono-azoboyalar (1 azo gruplu), dis-azoboyalar (2 azo gruplu), tris-azoboyalar (3 azo gruplu), poli azo boyalar (3'den fazla azo gruplu) olarak tanımlanırlar. Bir azo boyarmaddesi üç şekilde tanımlanır. Bunlar,

- a) formülü
- b) IUPAC Adı
- c) pratik tanımlama yöntemi şeklindedir.

Örnek üzerinde incelenirse,

a) Förmülü,



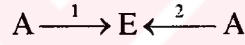
b) IUPAC Adı,

1-hidroksi-2-fenilazo-7-(4' - nitrofenilazo)-8- amino-naftalin-3,6-disülfonikasıit

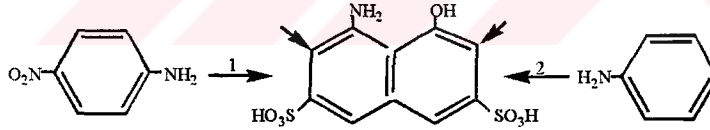
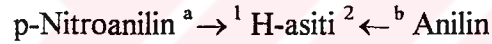
c) Pratik Tanımlama Yöntemi,

A: Diazo bileşeni

E: Kenetleme bileşeni, olacak şekilde aşağıdaki gibi bir genel formüllendirme yapılabilir.



veya,



Yöntemde uygulanan genel sentezin bir şeması verilmektedir. Bu tanımlama hem teknikte hem de literatürde yerleşmiştir. Dis- ve poliazo boyarmaddelerde oklar kenetlenme yönünü, ok üstündeki rakamlar reaksiyon sırasını, harfler ise ortamın hangi şartlarda olması gerektiğini gösterir (a:asit, b:bazik gibi). Boyarmaddeler için pratik tanımlamanın yanı sıra Color Index'te ayrıca bir sınıflandırma yapılmıştır. Boyarmaddelerin ticari ismi, boyama özellikleri, kimyasal yapıları mümkün olduğu kadar açıklanarak hem kimyasal yapıları hem de boyama yöntemine göre tanımlanması Color Index içinde geniş şekilde verilmiştir. Verilen boyarmadde Color Index'te C.I. Acid Black 1 adı ile veya CI 20470 referans numarası ile gösterilmiştir /2/.

3.2. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi,

Azo boyarmaddelerinin sentezlerinde başlıca iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri,

- 1- Kenetlenme reaksiyonu
- 2- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- 3- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- 4- Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri ise,

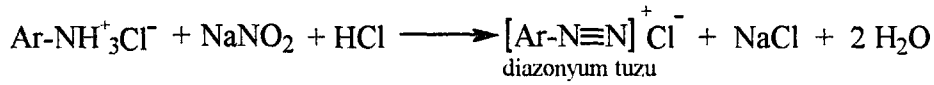
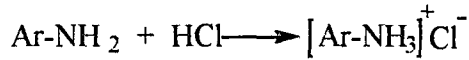
- 1- Korunmuş amino gruplarının açılması
- 2- Amino azo bileşiklerinin açılması
- 3- Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkilenmesi
- 4- Metal-kompleks oluşturulması şeklinde verilebilir.

Bu yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur.

3.2.1. Kenetleme Reaksiyonu,

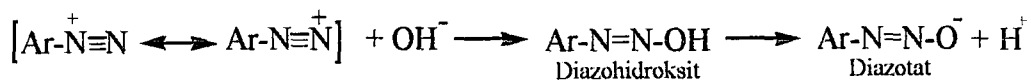
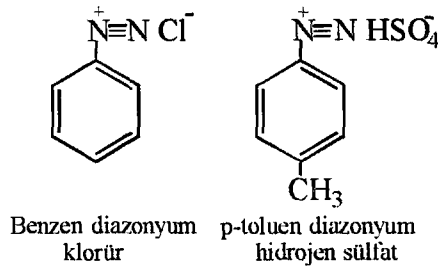
Kenetleme reaksiyonu, diazolama ve kenetleme reaksiyonları olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Bu reaksiyon, aromatik primer aminden oluşmuş bir diazoniyum tuzu ile $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$ gibi bir sübstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetlenme bileşeninin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur.

a) Diazolama Reaksiyonu: Diazolama, aromatik yapıdaki primer aminlerden diazonyum tuz çözeltileri elde edilmesidir. Aromatik primer amin, NaNO_2 ile soğuk ortamda anorganik asitli sulu çözelti içinde reaksiyona sokularak diazonyum tuzu elde edilir. Diazonyum tuzları genelde suda çözünürler. Sadece kompleks tuzları suda çözünmezler. Diazonyum tuzları katı halde kararsız ve patlayıcı bileşiklerdir. Çözeltileri daha kararlıdır. Çoğunlukla çözeltileri elde edilir ve fazla bekletmeden reaksiyona sokulur /4,8/.



Burada HCl yerine HBr, HNO_3 ve H_2SO_4 'de kullanılabilir. Zayıf bazik aminlerin kullanılması durumunda sülfürik asit kullanılır. Çünkü, zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolandırılmasında gösterdiği miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla asit ilavesi, amin-amonyum dengesini reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller.

Diazonyum tuzları aromatik bileşiğin adına diazonyum sözcüğü ve anyonun adı eklenerek adlandırılır. Diazonyum iyonu bir Lewis asitidir. Hidroksil iyonu ilavesi ile diazohidrokside yani Bronsted asidine dönüşür. Bu bileşikten bir proton ayrılması ile de diazotat anyonu meydana gelir /2,4/.



Diazolama reaksiyonunda kullanılan aminin çözünürlüğü ve bazik gücü dikkate alınarak yöntemler geliştirilmiştir /2/.

Zayıf bazik aminlerin diazolandırılmalarında çözündürme derişik H_2SO_4 'de yapılır. Daha sonra katı $NaNO_2$ ve derişik H_2SO_4 'in karıştırılması ile diazolama gerçekleştirilir.

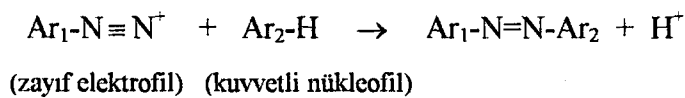
Primer aromatik aminler sulu HCl ve H_2SO_4 çözeltisinde çözülür ve sulu derişik $NaNO_2$ ilavesi ile soğukta diazolandırılır.

Sülfonik veya karboksilik asit bulunduran aminlerin anorganik asitlerdeki çözünürlükleri az olduğundan sulu ya da zayıf alkali ortamda çözülürler. Ekvivalent miktarda $NaNO_2$ ilavesini takiben soğuk ortamda karıştırılarak asit ilavesi yapılır.

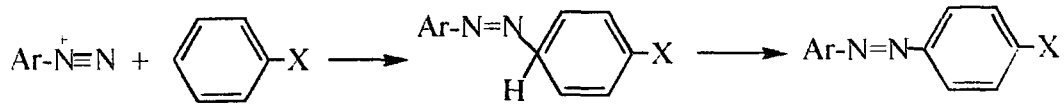
Sulu ortamda çözünürlükleri çok düşük olan aminlerin çözündürülmesi ise buzlu asetik asit, alkol-su karışımında veya uygun organik çözücü ortamında gerçekleştirilir.

Diazolama reaksiyonlarında pH, sıcaklık ve diazolanın çözeltinin konsantrasyonu oldukça önemlidir. Işık ve ağır metal iyonları diazonyum bileşiğinin bozulmasını hızlandırır. Bu yüzden diazolandırma işlemi ağaç kap veya aside dayanıklı madde ile astarlanmış ve lastikle kaplanmış kaplarda yapılır.

b) Diazonyum Tuzlarının Kenetlenme Reaksiyonları: Azo boyarmaddeleri bir diazo bileşiği ve bir kenetlenme bileşeninden azo-kenetlenmesi reaksiyonu sonucu meydana gelirler. Bu tür reaksiyonlarda aromatik sistemin orto ve para bölgelerine $-NH_2$, $-NR_2$, $-OH$, $-OC_2H_5$ gibi aromatik sistemi aktive edici gruplar bağlanarak azo bileşikler meydana gelir. Diazolandırma sırasında oluşan diazonyum tuzları elektrofilik substituent olarak davranırlar. Kenetlenme bileşeni ise aktifliği yüksek bir nükleofil substrattır. Bu sebeple diazo kenetlenme reaksiyonu bir elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonudur.

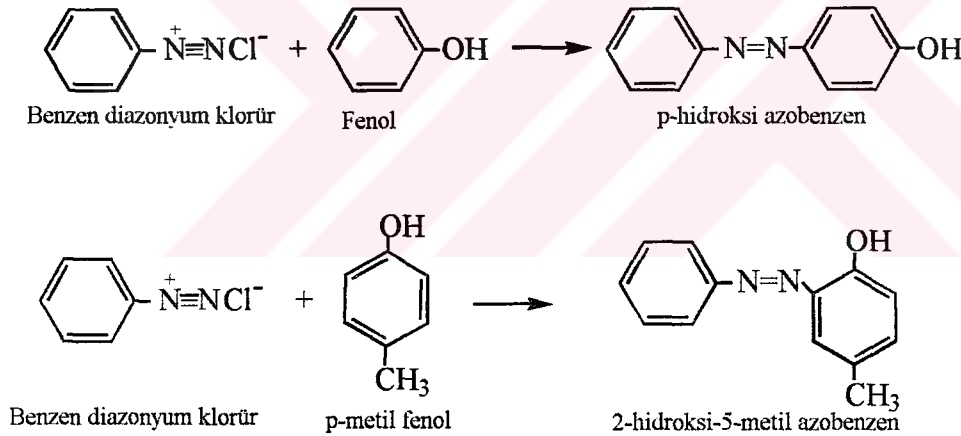


Genel reaksiyon şu şekildedir.

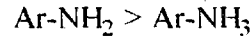
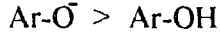


Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak X: -OH, -NH₂, -NHR v.b. gibi elektron-donör süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. /2,4,8/.

Aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi, reaksiyon kenetleme bileşenin para yerinde meydana gelir. Çünkü süstitüentler (X) o- ve p- yönlendirici gruplardır. Elektron-donör olarak OH grubu taşıyan fenoller, anilin türevleri ile para pozisyonundan verim olarak yüksek bileşikler verilir. p-pozisyonu kapalı ise kenetlenme reaksiyonu orto pozisyonundan meydana gelir.



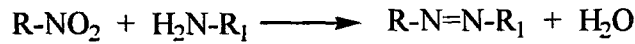
Azo kenetlenme reaksiyonlarında diazo bileşenin durumu yanında, kenetleme bileşenin de durumu dikkate alınmalıdır. Reaksiyon sırasında, kenetleme bileşenleri fenolat anyonu, enolat anyonu ve serbest amin şeklinde olmalıdır. Diazonyum kationunun pozitif yükünü ve kenetlenme bileşenin de negatif yükünü arttıran herhangi bir etken kenetlenme reaksiyonlarını kolaylaştırır. Burada bazikliği arttırmakla nükleofil substratların aktivitesi artırılır. Örneğin, fenollerde fenolat anyonunun reaktivliği fenolden daha yüksektir. Aminler de ise serbest amin halinde iken aktiflik amonyum kationundan daha yüksektir.



Bu nedenle kenetleme reaksiyonları, hem diazo hem de kenetleme bileşenleri için bir optimum pH alanında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH: 4-9, enollerde pH= 7-9 ve fenollerde ise pH=9'dur. Kuvvetli bazik ortamlarda ise diazonyumdan diazotat anyonu meydana gelir. Optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur /2/.

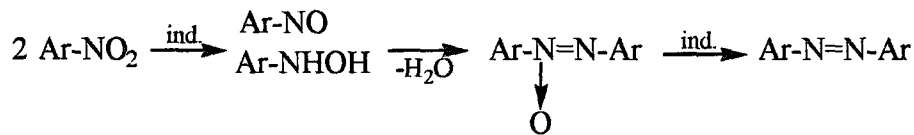
3.2.2. Aminlere Nitro Bileşiklerinin Katılması,

Azo bileşiklerinin eldesin de ikinci metot olan bu reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterebiliriz.

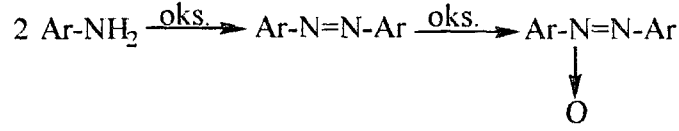


Reaksiyon sırasında ortamda fazlaca amin bileşiklerinin bulunması halinde bir kısmı simetrik azo bileşiklerine ($\text{R}_1\text{-N=N-R}_1$) dönüşebilir. Bazı reaksiyonlarda azoksi bileşiklerinin de olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon, amin ve nitro bileşiklerinin sulu NaOH çözeltisi içinde 40-120°C arasında 60 dakika kadar ısıtılması ile meydana gelir. Aromatik aminlerle yapılan reaksiyonlarda elektron veren substitüentler kondensasyonu hızlandırırken, elektron alanlar yavaşlatır.

a) Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi: Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde önce ara ürün olarak nitroso ve hidroksil amin türevleri meydana gelir. Bunların kendi aralarında kondensasyonu sonucu oluşan bileşiğin indirgenmesi ile de azo bileşikleri meydana gelir. Bu yöntem simetrik azo bileşiklerinin sentezi için uygundur. İndirgen maddelerden en önemlisi glikozdur. Ayrıca alkol, hidrazin, Zn ve Fe' de kullanılmaktadır.



b) Amino Bileşiklerinin Oksidasyonu: Primer aromatik aminler den uygun oksidasyon maddeleri ile simetrik azo bileşikleri oluşturulur. Bazı durumlarda azo basamağından sonra da oksidasyon devam ettiğinden azoksi bileşikli karışımlar oluşabilir.



Oksidasyon maddesi olarak genellikle hipoklorit kullanılır. Bununla beraber, peroksit bileşikleri, sodyum perborat ve kromik asit de yükseltgen olarak kullanılabilir.

3.3. Azo Boyarmaddelerinin Özellikleri,

Azo boyarmaddelerinin kimyasal yapı farklılığından dolayı ortaya çıkan özellikleri aşağıda incelenmiştir.

3.3.1. Çözünürlük: Azo boyalarının yapılarında oksi- ya da amino- grupları bulunduğundan, asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Sülf- grup içeren azoboyalar Na tuzları şeklinde (çözünen boyalar) ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde (laklar) şeklinde kullanılırlar. Yapılarında sülf- (sülfonik $-\text{SO}_3$), karboksil (karboksilik $-\text{COO}^-$) grupları gibi asidik ve amin ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_x\text{R}_y$) gibi bazik karakterli grup varsa bu tür azo boyaların tuzları suda çözünür /2,4/.

Çözünürlük, çözücü ve çözünen madde arasındaki ilişkiye bağlıdır. Benzer yapıdaki çözücü ve çözünen maddeler birbiri içerisinde çözünür. Suda çözünen azo boyaları olduğu gibi suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünen azoboyaları da vardır. Bunlar, yağlarda alkollerde, benzende ve diğer organik çözücülerde çözünürler. Bu boyaların yapılarında sülf-, nitro-, halojen gibi gruplar bulunmaz. Bu yüzden sudaki çözünürlükleri hidrofob grupların etkisi nedeniyle düşüktür.

Azo boyalarından anyonik ve katyonik iyon oluşturabilen fonksiyonlu grup içerenleri suda çözünürler. Yapılarında hem asidik hem de bazik özelliğe sahip fonksiyonlu grup bulunduran boyarmaddeler de iç tuz oluşumu nedeniyle suda çözülürler /4/

3.3.2. Renklilik: Azo boyalar sınıfına bütün renkli boyalar (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah) dahildir. Azo boyaları, bileşiğin türüne göre değişen ve renkliliği sağlayan yapısal özelliklerin farklı sayıda olması ve yine bu yapıların boya molekülü üzerinde farklı yerlerde bulunmalarına göre farklılandırılırlar. Azo boyalarının yapılarından kaynaklanan bir renk ilişkisi vardır. Bu durum moleküldeki azo grubundan kaynaklanır ve moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır.

Bileşiğin renkli olmasını sağlayan yapısal faktörleri üç grup altında incelemek mümkündür /2, 3/.

- 1) Molekülde π -elektronlarının varlığı ve yeterli sayıda olması
- 2) Konjuge çift bağlar
- 3) Kromoforlar ve oksokromlar

Molekül yapılarında σ - elektronları yanında π - elektronu bulunduran bileşikler (doymamış bileşikler) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini sağlamak amacıyla seçimli absorpsiyon yaptıklarından renkli görünürler. Molekül yapılarında sınırlı sayıda çift bağ bulunduran bileşikler yakın UV bölgesinde absorpsiyon yaptıklarından renkli değildirler. Bir bileşikte çok sayıda π -elektronu bulunursa absorpsiyon daha küçük frekanslara yani daha büyük dalga boyuna doğru kayar. Bu şekilde görünür alanda seçimli absorpsiyon meydana gelebilir ve cisim renkli görünür.

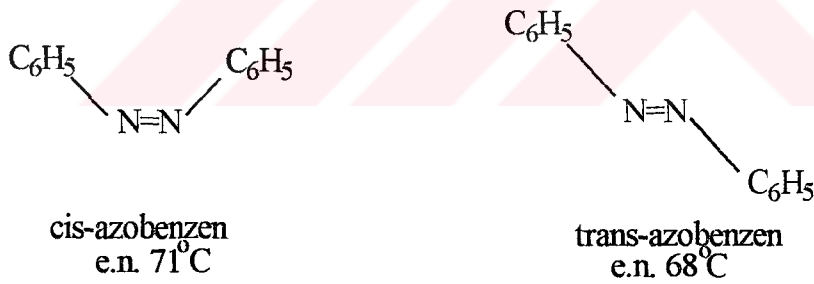
Konjuge çift bağlar delokalize π -elektron sistemi meydana getirirler ve π -elektronlarının sayısının artması ile delokalizasyon artar. Böylece elektronu π -bağ orbitalinden π^* -antibağ orbitalline çıkarmak için gerekli enerji de gittikçe azalır. Bu da seçimli ışık absorpsiyonunun görünmeyen UV bölgesinden uzun dalga boylu yeşil-siyah

bölgesine kaymasına sebep olur. Örneğin, $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ molekülünde n sayısının artması ile renkteki değişim aşağıdaki tabloda görülmektedir /2/.

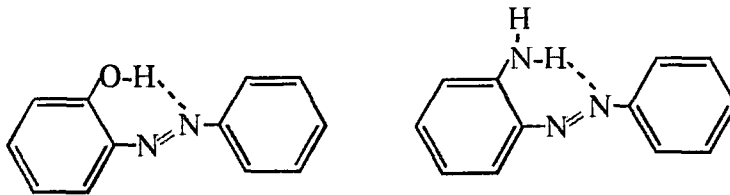
N	1	2	3	4	5	6	15
Renk	renksiz	renksiz	renksiz	yeşil	sarı	turuncu	yeşil-siyah

Boyarmaddelerin renkli olmalarında en önemli faktörlerden birisi de molekül yapılarında kromofor ve oksokrom grupların varlığıdır. $-N=N-$, $-C=O$, $-NO_2$ gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron taşıyan grupların kromofor, $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ gibi grupların da oksokrom grup olarak davrandıkları Bölüm 2.'de verilmişti. Oksokrom gruplar π -elektron sisteminin delokalizasyonu kuvvetlendirirler. Molekülün absorpsiyon bandlarının daha büyük dalga boyuna kaymasıyla renklilik kazanılır. Bu gruplar aynı zamanda arzu edilen renklerin oluşmasını da sağlarlar.

3.3.3. Stereoizomerizm: Azot atomları arasındaki çift bağ nedeniyle azo bileşikler geometrik izomeri gösterirler. Azo benzenin farklı fiziksel özelliklere sahip iki farklı şekli olan cis- ve trans- izomerleri aşağıda verilmiştir /2/.



o-Hidroksi azo ve o-amino azo bileşiklerinin trans formları, hidroksi ve amino gruplarının azot ile molekül içi hidrojen bağı yapması nedeniyle cis şeklini oluşturamazlar. Bu durum aşağıdaki şekilde görülmektedir /2/.



3.3.4. Spektroskopik Özellikler: Organik yapı analizleri için UV spektroskopisinden tek başına fazla bir bilgi çıkarmak oldukça güçtür. Fakat UV spektrumunu değerlendirmek için bazı genellemeler yapılabilir. Bu genellemeler, IR-yapı değerlendirmesi sonuçları ile birleştirilirse çift bağlar, aromatik sistemler, karbonil grupları, nitro grupları, azo ve diğer kromoforlar için destekleyici delil oluştururlar /9,10/.

Azo boyarmaddelerde kromofor ve oksokrom grupların varlığı bu grupların görünür bölgede ışık absorplama yeteneklerini sağlar. R-N=N-R kromofor grubu λ_{maks} 252-371 nm ($\sigma-\pi^*$) civarında absorpsiyon yapar. Alkil grubu yerine aril grubunun geçmesi, yapıda oksokrom grubun bulunması, bu oksokrom grup türü ve sayısı maksimum absorpsiyon dalga boyunun artmasını sağlar. Tek başına UV-VIS analizi boyarmaddenin yapı aydınlatmasında yeterli olmaz /9,11/.

Azo boyarmaddelerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en iyi yöntemlerden biri Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi yöntemidir. Bu yöntemle molekülün yapısındaki protonların yerleri ve sayıları belirlenerek yapı aydınlatılır. Ancak özellikle paramagnetik metal içeren komplekslerde yapı oldukça karmaşık olduğundan yapı aydınlatılması oldukça zordur /11,12/.

Bir başka yöntem olan magnetik süsseptibilite metodunda ise özellikle kompleks boyarmaddeler için son derece başarılı önemli sonuçlar elde edilir. Kompleksin yapısı, geometrisi ve metalin yükseltgenme basamağı çok kesin olarak tespit edilebilir /10,11,12/.

Bu metotlardan başka IR, kütle, elementel analiz, DTA-TG X-ışını kırınımı teknikleri de yapı aydınlatmada yaygın şekilde kullanılmaktadır /9,10,11/.

4. METAL KOMPLEKS AZO BOYARMADDELERİ

4.1. Geçiş Metallerinin Özellikleri,

Geçiş metalleri, periyotlar cetvelinin II A ve III A grupları arasında dört seri halinde gösterilen elementlerdir. Üçüncü ve dördüncü serilerin ilk elementleri olan Lantan ve Aktinyumla başlayan, periyotlar cetvelinin en altında ayrı bir sıra teşkil eden lantanit ve aktinit seri elementleri iç geçiş metallerini temsil ederler. Elektronik yapı bakımından geçiş metalleri d, iç geçiş metalleri ise f bloku elementleri olarak bilinir. Çünkü birinci, ikinci ve üçüncü seri geçiş metallerinde sırası ile 3d, 4d ve 5d orbitalleri, iç geçiş metallerini oluşturan lantanitlerde 4f, aktinitlerde ise 5f orbitalleri dolmaya başlar /5,12/.

Periyotlar cetvelinin önemli bir kısmını oluşturan geçiş metallerinin diğer grup elementlerinden bazı farklı özellikleri bulunmaktadır. Bu elementlerde kısmen dolu durumda olan d ve f orbitallerinden dolayı bu farklılık ortaya çıkar. Metalik özellik göstermelerinin yanında, kolay kompleks oluşturabilirler, bileşiklerinin ve çözeltilerinin çoğu renklidir. Kompleks bileşikleri bir çok reaksiyon için katalitik etki gösterir. Bu grupta iyonlaşma enerjileri, yarıçap gibi bazı özelliklerin cetveldeki periyodik değişimleri diğer grup elementlerinden daha azdır. Geçiş metalleri genellikle farklı oksidasyon basamaklarında bulunabilirler. Birinci sıra geçiş metallerinden temel hali d^1 yapısında olan Skandiyum ile d^{10} yapısında olan Çinkonun dışında diğer metallerin iki veya daha çok değerliği vardır. Geçiş metallerinde periyot boyunca ilerledikçe d orbitallerinin perdeleme etkisinin küçük olması nedeniyle çekirdek yükünde artma gözlenir. Etkin çekirdek yükünün artması nedeniyle, genellikle; atom yarıçapında küçülme, iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinde artma meydana gelir. Bu grup elementler koordinasyon kimyasının temelini teşkil ederler.

4.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu,

Koordinasyon bileşikleriyle ilgili etkili çalışmaların Alfred Werner ve Sophus Mads Jorgensen tarafından başlatıldığı kabul edilir. Bu bilim adamları laboratuvar çalışmalarının yanında teorik çalışmalara da ağırlık vermişlerdir. Werner, her biri $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ formülü ile verilen farklı özellikteki komplekslerde klorür iyonlarının aktifliklerinin farklı olduğunu

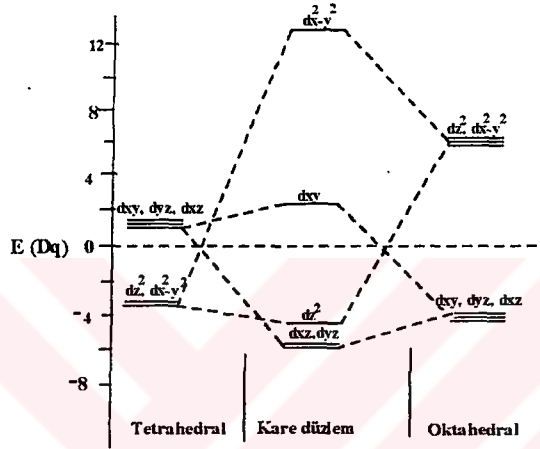
belirlemiş, bu komplekslerde koordinasyon sayısı aynı olduğu halde Cl^- ve NH_3 ligandlarının yer değiştirdiğini tespit etmiş ve yaptığı çalışmalar ile koordinasyon bileşiklerinin geometrik yapılarını önemli ölçüde açıklamıştır. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının araştırılmasında Jorgensen de başarılı araştırmalar yapmış ancak teorik açıklamalarda Werner daha etkili olmuştur. Bu çalışmaların başladığı sırada Valans Bağ (V.B.) Teorisi gibi o zamana göre modern teoriler henüz geliştirilmediğinden kompleks oluşumunun açıklanmasında Lewis'in Oktet Teorisi bu alana uygulanmaya çalışılmıştır. Bu uygulamayı yapan Sidwick'e göre ligandlar elektron verebilen birer Lewis bazı ve metal iyonları ise bu elektronları alan birer Lewis asitidir /5/.

Kompleks oluşumunda kararlılığın elektron konfigürasyonunun soy gazlara benzemesi ile sağlandığını düşünmüştür. Metalin bütün elektronları ile ligandlar tarafından verilen elektronların toplamı etkin atom numarası (EAN) olarak tanımlanmıştır. EAN' sı, bir soy gazın atom numarasına eşit olan komplekslerin kurala uyduğu ve kararlı oldukları kabul eder. Bu kuralın bugün fazla etkili olmadığı anlaşılmıştır. Açıklamaların yeterli olmayışı ve istisnaların çok alması bu kuralın zayıflamasına neden olmuştur /5/.

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ile ilgili başarılı olarak uygulanan ilk teori, L. Pauling tarafından gerçekleştirilmiştir. Pauling V.B teorisini kullanarak kompleks bileşiklerin yapılarını aydınlatmaya çalışmıştır /5,11/. Kompleks bileşiklerinde; kompleks olmayan bileşiklerin oluşumunda gerçekleşen hibritleşme ve geometrik yapıların açıklanmasına benzer bir uygulama biçimi vardır. Kompleks oluşumunun Lewis bazı gibi düşünülen ligand ile Lewis asiti olarak dikkate alınan metal veya metal iyonu arasındaki etkileşimin bir sonucu olduğu kabul edilir. Bu teoride karşılaşılan güçlük, olayın Lewis asit-baz etkileşmesi gibi dikkate alınması ile metal iyonunda oluşan fazla negatif yüküdür. Pauling ve arkadaşları geliştirdikleri elektronötrallite kuralı ile merkez atomunun yükü ile kompleksin kararlılığı arasında bir ilişki kurmaya çalışmışlarsa da bu alanda daha kapsamlı teorilerin gelişmesine ihtiyaç duyulmuştur. Yine özellikle bakır komplekslerinin hibritleşme ve geometrilerinin belirlenmesinde bu teori yetersiz kalmıştır.

H. Bethe ve J. Van Vleck tarafından Kristal Alan Teorisi (KAT) geliştirilerek koordinasyon bileşiklerinin yapıları daha başarılı bir biçimde açıklanmıştır /5,12/. Bu teori ile

kompleks bileşiklerin geometrisi ve manyetik süseptibilitesi ile ilgili özellikleri açıklamak daha kolaydır. K.A.T.'ne göre metal veya metal iyonu ile ligandlar arasındaki etkileşme elektrostattir. Bu etkileşme belirli yönlerden olabileceğinden aynı enerjiye sahip d orbitallerinin ligandların elektrostatik alan etkisi ile yarılmaya uğrayarak enerji seviyeleri farklılaşır. Bu kompleks oluşumu ile ilgili karalılık enerjisinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem geometrilerinde ligand alan etkisi ile d orbitallerinin enerjilerindeki değişim (yarılma) aşağıdaki şekilde şematize edilebilir /5,12/.



Şekil 4.1. Tetrahedral, kare düzlem ve oktahedral geometrilerde elektrostatik alan etkisi ile d orbitallerinin enerjileri

Farklı geometrilerin kristal alan etkisindeki d orbitallerinin enerji seviyelerindeki değişim Tablo 4.1.'de özetlenmiştir /5/. Bu değerler incelendiğinde ligandların oluşturduğu alan etkisi ile d orbitallerinin kısmen daha kararlı oldukları ve elektronların bu orbitallere yerleşmesi sonucu oluşan komplekste enerjinin düşerek kararlılığın artacağı görülür.

Tablo 4.1. Çeşitli geometrilere kristal alan yarılmasından sonra d orbitallerinin $(Dq)_0$ cinsinden bağlı enerjileri

Koord. Sayısı	Geometri	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}
2	lineer	+10,28	-6,28	-6,28	+1,14	+1,14
3	Trigonal düzlem	-3,21	+5,46	+5,46	-3,86	-3,86
4	tetrahedral	-2,67	-2,67	+1,78	+1,78	+1,78
4	kare düzlem	-4,28	+12,28	+2,28	-5,14	-5,14
5	trigonal bipramit	+7,07	-0,82	-0,82	-2,72	-2,72
5	kare pramit	+0,86	+9,14	-0,86	-4,57	-4,57
6	oktahedral	+6,00	+6,00	-4,00	-4,00	-4,00

KAT' ninde yetersizlikleri vardır. Atomik orbitaldeki d elektronlarının elektrostatik olarak birer nokta yük gibi kabul edilen ligandlar tarafından itildiği kabul edilmektedir. Gerçekte ligandlar birer nokta yükü değil, belirli bir hacme sahiptir /5,12/. Yalnızca elektrostatik etkileşim olduğu varsayımına dayanan kristal alan kuramına göre, eksi yüklü iyonların kristal alan oluşturma güçleri büyük olmalıdır. Oysa deneysel gözlemler bunun böyle olmadığını göstermektedir. Örneğin, Cl^- gibi iyonlarda yakınındaki bir katyonun etkisi ile elektron dağılımı bozulur ve polarize olur. Metallerin düşük olan elektronegatiflikleri dikkate alınırsa net bir elektrostatik etkileşmenin her zaman olacağı söylenemez. Spektroskopik olarak ölçülen Dq değerleri de ligand üzerindeki net yük ile orantılı olmamaktadır. CO ligandı bu konu üzerinde tipik bir örnek olarak gösterilebilir. Bu ligand, spektrokimyasal seri göz önünde bulundurulduğunda bu hali ile serinin sonlarında gelmesi beklenirken aksine önlerde yer almaktadır. Bunun sebebi metal üzerindeki fazla yükün ligand üzerindeki boş π orbitallerine aktarılması ve bir geri bağlanma olayının gerçekleşmesidir. Yani CO ligandı dipol momenti çok küçük (0,112 D) ve yüksüz olmasına rağmen d orbitallerinin farklı enerji seviyelerine ayrılmasında oldukça etkilidir /5/.

Merkez atom orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki örtüşmenin dikkate alınmamasında kristal alan teorisi yetersiz kalmaktadır. M.O.T 'de bu etkileşmelerde dikkate

alınarak KAT' nin yetersizlikleri giderilmiştir. M.O.T. günümüzde en geçerli teoridir. Kompleks oluşumunda kovalent bağların meydana gelebileceği dalga fonksiyonları dikkate alındığında anlaşılmaktadır. Özellikle kompleksteki elektron-elektron itmesinin serbest iyonunkinden daha az olması moleküler orbitallerin mevcut olması ile açıklanabilir. Burada orbitallerin karışarak yeni orbitaller oluşturdukları düşünülmektedir. Bu teori ile merkez atomu ve ligandlar arasındaki π etkileşimi kolaylıkla açıklanabilmektedir /5,11/.

4.3. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı,

Koordinasyon bileşiklerinde yapı, bunların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarında etkilidir. Komplekslerde koordinasyon sayısının 1'den 12'ye kadar değişebileceği söylenirse de tipik koordinasyon bileşiklerinde bu sayı 2 ile 9 arasında değişir. Bunlardan 6 koordinasyonlu bileşikler yaygın ve önemlidir /5,11,12/.

İki koordinasyonlu bileşiklerin sayıları sınırlıdır ve genellikle IB grubu metallerinin +1 yüklü iyonları bu tarz bileşikler oluşturur. Fakat bunların çok fazla kararlı olmadıkları bilinmektedir ve daha yüksek koordinasyon sayısına sahip kompleks oluşturma eğilimi gösterirler. İki koordinasyona sahip yapıların lineer olması beklenir. sp hibrit orbitallerinin oluşumu veya elektrostatik etkileşme böyle bir geometriyi mevcut kılar. Orgel'e göre d orbitallerinin enerjisinin bir üstteki s ve p orbitallerine yakın olması d_{z^2} ninde hibritleşmeye katılarak ligandlardan elektron yoğunluğunun yok edilebileceği ve böylece kompleksin daha kararlı olacağı düşünülmektedir. Buna benzer yaklaşımlar Fisher ve Drago tarafından da yapılmıştır.

Çok az rastlanılan bir koordinasyon sayısı da 3'dür. Bunlar 3 koordinasyonlu görüldüğü halde gerçekte daha yüksek koordinasyona sahiptirler. Genellikle düzlemsel ve hacimli ligandlar üçlü yapıyı oluştururlar.

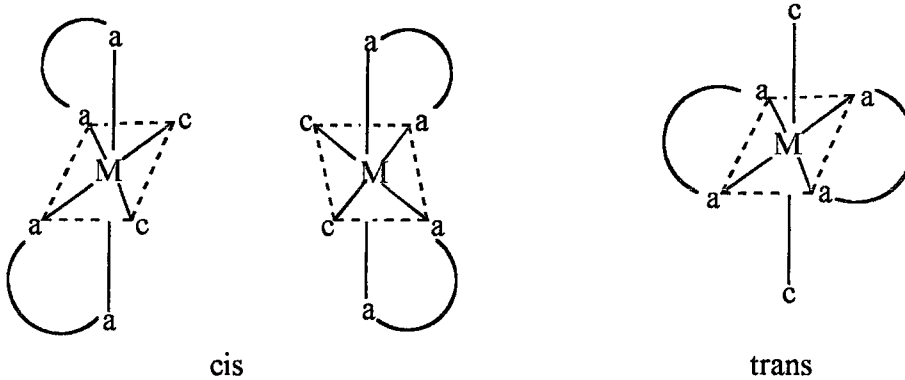
Koordinasyon kimyasında, koordinasyon sayısı 4 olan bileşikler de önemli yer tutar. Bu koordinasyon sayısında tetrahedral ve kare düzlem geometrileri meydana getirilir. Ayrıca bu yapılarda çeşitli izomerik yapılar ortaya çıkmaktadır. Sterik etki göz önüne alınırsa tetrahedral yapının oluşması daha kolay olmalıdır. Valans bağ yaklaşımı ile sp^3

hibritleşmesi böyle bir geometriyi oluşturur. Genellikle ligandların küçük olması durumunda kare düzlem geometri oluşabilir. Kare düzlem yapıda hibritleşme $dx^2-y^2sp^2$ şeklindedir. Bu geometriyi kolay meydana getiren bazı metal iyonları d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} ve Au^{+3} tür. (MeA_2B_2) tipi kare düzlem komplekslerde cis-trans izomeri söz konusudur. Bu tür komplekslerin dipol momentleri ölçülerek iki yapı birbirlerinden ayrılabilir.

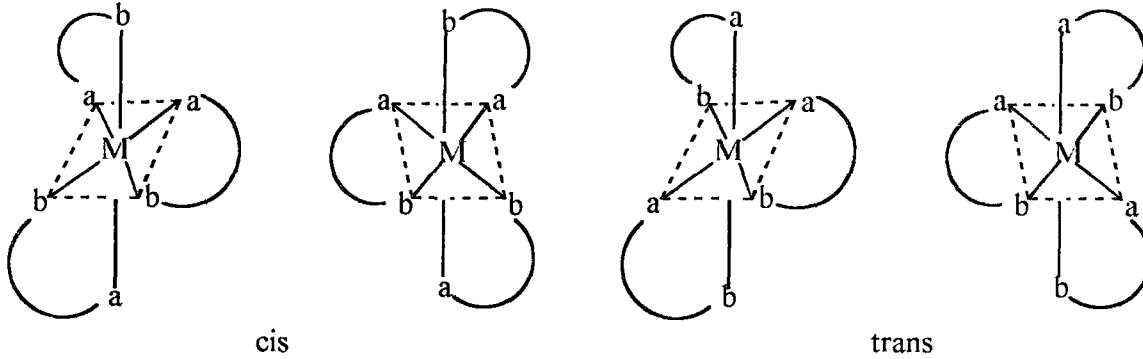
5 koordinasyonlu komplekslerin yaygın olarak bulunduğu pek söylenemez. Bu yapıdaki komplekslerin kolayca 4 ve 6 koordinasyonlu yapılara dönüşebileceği ifade edilmektedir. Bu yapıdaki komplekslerde beklenen geometri trigonal bipiramittir. Ancak kare pirimidal yapıdaki kompleksler de bulunmaktadır. 5 koordinasyonlu geometriler dsp^3 hibritleşmesi ile gerçekleşir. dz^2sp^3 hibritleşmesi ile trigonal bipiramit, $dx^2-y^2sp^3$ hibritleşmesi ise kare piramit yapıya yatkındır /5/.

En çok karşılaşılan koordinasyon sayısı 6'dır. Bu yapılarda beklenen ideal geometri de oktahedraldir. Cr^{+3} , Co^{+3} gibi iyonlar bütün komplekslerinde oktahedral geometriyi oluştururlar. Oktahedral geometride fac, mer ve cis-trans izomerleri gibi değişik izomerler de bulunmaktadır. Oktahedral yapıda Jhan-Teller etkisi nedeniyle trigonal ve tetragonal olmak üzere iki çeşit bozunma gözlenir. VBT' ye göre etkili olan hibritleşme d^2sp^3 dir. Oktahedral ligand alan etkisinde d orbitallerinin t_{2g} ve e_g grupları halinde iki enerji seviyesine ayrıldıkları kabul edilir.

$[M(a-a)_2c_2]$ tipinde, iki simetrik iki-dişli ve iki aynı cins tek dişli ligandlardan meydana gelen oktahedral komplekslerde cis-trans izomeri yanında optik izomeride meydana gelir.



$[M(a-b)_3]$ tipinde, üç tane iki-dişli asimetrik ligandlardan meydana gelen bir komplekste, iki çift optik izomer ile beraber cis-trans izomeri meydana gelir.



Oktahedral geometriye sahip yapılarda, çift dişli ligand kullanıldığında 1:3 metal/ligand oranına sahip kompleks oluşması durumunda şelat etkisinden dolayı uzama ve yassılaşıma engellenir ve Jahn-Teller etkisi ortadan kalkar /11,12/.

4.4. Geçiş Elementi Komplekslerinin Magnetik Özellikleri,

Kompleks veya koordinasyon kimyası üzerindeki gelişmeleri başlıca üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar kompleksin, elektronik yapısının aydınlatılması, bağların aydınlatılması, yapısının aydınlatılmasıdır. Bu nedenle bu tür bileşiklerin özelliklerinin aydınlatılmasında IR, UV, NMR, Magnetik Süsseptibilite ölçme yöntemleri çok kullanılır. Bunlardan özellikle magnetik süsseptibilite ve dolayısıyla magnetik moment ölçülmesinin kompleks kimyasında ayrı bir yeri vardır. Çünkü kompleks kimyasında bir çok gelişmeler bu yöntemle gerçekleşebilmiştir /11,12/.

Eksi yüklü elektron orbitalde spin hareketinden dolayı bir magnetik momente sahiptir. Elektronun spininden ileri gelen magnetik moment dış magnetik alandan etkileneceğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin magnetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre iki elektron bir orbitalde zıt spinli olarak bulunacağından, çiftleşmiş elektronların spin magnetik momentleri zıt yönlü olduklarından birbirinin etkisini yok ederler. Maddenin magnetik özelliğini daha çok yapısında bulunan elektronlar belirler. Çekirdeklerin magnetik özelliği elektronlardan gelen magnetik özellikler yanında çok küçüktür.

Elektronlardan meydana gelen magnetik özellikler başlıca dört kısımda incelenebilir /5,11,12/.

a) Diamagnetik Özellik: Diamagnetik özellik maddenin elektronca dolmuş tabakalarının bir özelliğidir. Elektronun kendi eksenini etrafında ve orbitalinde dönmesi nedeniyle bir spin ve bir de orbital momenti vardır. Dolmuş tabakalardaki elektronlar çiftleşmiş olduklarından, iki elektronun spin momentleri ters yönlüdür ve birbirini yok ederler. Bu tür maddeler magnetik alanı tarafından itilirler. İtilme alan şiddetiyle orantılıdır. Bir madde paramagnetik olsa bile dolmuş tabakaları nedeniyle bir miktar diamagnetik özellik gösterir. Ancak bu özellik şiddet bakımından paramagnetik özellikten çok küçüktür. Diamagnetik maddelerin alan dışında net bir magnetik momentleri yoktur. Ancak bunlar üzerlerine bir magnetik alan uygulandığında, elektron bulutlarının magnetik alanın etkisiyle polarlaşması sonucu, bir magnetik moment meydana gelir. Bu şekilde meydana gelen bileşke magnetik momentin yönü, uygulanan alanın yönüne zıt olduğundan bu iki alan birbirlerini iterler.

b) Paramagnetik Özellik: Paramagnetik maddeler üzerlerine uygulanan magnetik alanın şiddetiyle orantılı olarak çekilirler. Bir maddenin paramagnetik özelliği içinde bulunan ortaklanmamış elektronlardan, bunların spin ve orbital hareketlerinden ileri gelir. Madde ister iyon veya atom isterse molekül olsun ortaklanmamış bir veya bir kaç elektron taşıyorsa paramagnetiktir. Madde magnetik alana konulduğunda paramagnetik tanecikler yönelirler ve bir kısmı alan yönüne, bir kısmı da alana zıt yöne gider. Alan yönü olan daha düşük olduğundan taneciklerin yarısından fazlası alan yönüne gelir ve madde alan tarafından çekilir. Paramagnetik ve diamagnetik özellikler X ile gösterilir. Paramagnetik X' in işareti +, diamagnetik X' in işareti -'dir. Mutlak değer olarak paramagnetik X' in değeri diamagnetik X' den daha büyüktür.

c) Ferromagnetik ve Antiferromagnetik Özellikler: Kristal yapıda paramagnetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirse, birbirine paralel olan spin magnetik moment vektörlerinin bileşkesi kuvvetli bir magnetik alan oluşturur. Bu maddelere ferromagnetik maddeler denir. Eğer yapıdaki paramagnetik atomlar

spin magnetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilirlerse madde antiferromagnetik özellik gösterir.

4.5. Magnetik Süsseptibilite ve Magnetik Moment,

Paramagnetik özellik magnetik momentle verilir. Bir kompleksin magnetik momenti doğrudan doğruya ölçülemez. Bu amaç için kompleksin önce magnetik süsseptibilitesi ölçülür. Buradan da magnetik momenti hesaplanır. Magnetik süsseptibilite maddelerin magnetik alanda polarlaşması şeklinde tanımlanabilir. Magnetik alanda maddeler paramagnetik veya diamagnetik özellik gösterirler. Magnetik süsseptibiliteyi ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Gouy metodu, homojen olmayan magnetik alanın numuneye uyguladığı kuvvetin tartım yolu ile ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Magnetik alanda paramagnetik maddelerin ağırlığı artarken, diamagnetik maddeleri ağırlığı değişmez veya azalır. Hesaplamalarda gram başına süsseptibiliteden yararlanılır /10,11,12/.

Gram başına magnetik süsseptibilite,

$$X_g = \frac{m \cdot (2 \cdot l \cdot g / H^2) + K_0 \cdot V}{M} \quad \text{bağıntısına göre hesaplanmıştır.}$$

- m : Magnetik alanda ağırlık artışı (g)
 l : Tüpün madde ile dolu olan kısmının uzunluğu (cm)
 g : Yerçekimi ivmesi (9,81 m/sn²)
 H : Uygulanan magnetik alan şiddeti (gauss)
 M : Tüpe konan madde miktarı (g)
 K₀ : Çalışma ortamının magnetik süsseptibilitesi (K_{hava}=0,029.10⁻⁶ erg.gauss⁻²)
 V : Maddenin tüpte kapladığı hacim (cm³)

Gram süsseptibilite X_g hesaplandıktan sonra molar süsseptibilite X_M

$$X_M = X_g \cdot M_A$$

bağıntısı ile bulunur. Burada M_A , maddenin molekül ağırlığıdır. Bohr Magneton cinsinden magnetik moment, μ

$$M = 2.84 (T.X_M)^{1/2}$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada T, kelvin eşeline göre sıcaklıktır.

Teorik olarak magnetik moment $\mu = [n(n+2)]^{1/2}$ formülü ile verilir. Burada n, çiftlenmemiş yani tek elektron sayısıdır /5/.

4.6. Azo Boyarmadde Metal Kompleksleri,

Molekül yapılarında azo grubuna komşu a) salisilik asit, b) o-, o', dihidroksi-, c) o-, o'- hidroksiamino- d) o-, o'- diamino- veya süstitüe amino grupları içeren boyarmaddelerin metal katyonları ile verdikleri kompleks boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda aktif grup olarak azo grupları rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu, Ni gibi geçiş metalleri kullanılır. Daha çok protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılan bu sınıf boyarmaddeler koordinasyon bileşikleridir. Bu yapıdaki azo boyarmaddelerle metallerin kompleks oluşturulmasında elyafa tatbik edilmesi dikkate alınarak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Krom boyarmaddeleri göz önüne alınırsa, krom-mordan, metakrom ve son kromlama yöntemi olmak üzere üç boyama yöntemi kullanılır /2,7/.

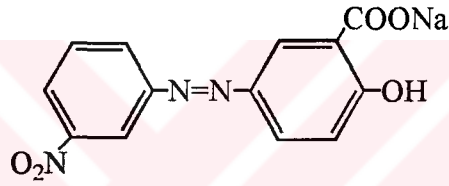
Krom-mordan yönteminde azo boyarmaddelerinin bir kısmı krom tuzları ile işlem gördüğünde, elyaf üzerinde suda çözünmeyen veya çok az çözünebilen ve lak olarak adlandırılan krom kompleksleri meydana getirilir.

Metakrom yönteminde ise elyafı önce krom tuzları ile muamele ederek veya kromlama ile boyamayı aynı banyo içinde uygulayarak yapılır.

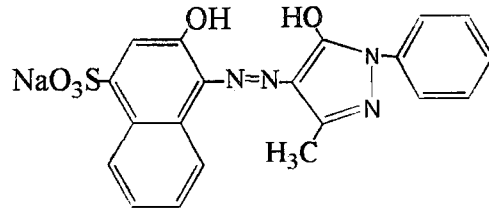
Son kromlama yönteminde ise boyama işlemi sonunda krom tuzu banyosunda kompleks oluşturulabilir. En büyük dezavantaj işlemin iki kademedede yapılabilmesidir. Tek kademeli olan metakrom yöntemi de ancak sınırlı sayıdaki boyarmaddeler için kullanılır ve

koyu renkler için uygun değildir. Bu nedenle, bu boyarmaddeler daha önceden krom veya kobalt, nadiren de bakır veya demir katyonları ile kompleks haline getirilerek üretilir. Bundan dolayı bu boyarmaddelere premetalize boyarmaddeler veya metal-kompleks boyarmaddeler denir. Bu boyarmaddelerden krom kompleksleri, daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Metal kompleks boyarmaddeleri daima parlak olmayan tonlardadır. Krom komplekslerinin salisilik asit kompleksleri hariç tutulduğunda; kompleksleşmiş boyarmaddelerde, kompleks oluşturmamışlarla karşılaştırıldığında absorpsiyon bandlarında keskin uzun veya daha uzun dalga boyuna kayma (batokromik etki) görülür. Kobalt komplekslerinde bu olay görülmez.

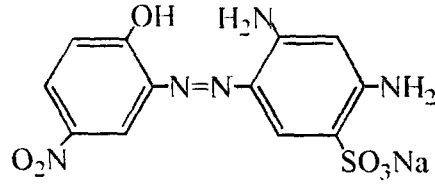
Kompleks oluşturu grup olarak salisilik asit içeren bir azo boyarmaddesi C.I. Mordan Yellow 1, 14025 dir /2/.



Azo grubuna göre o- yerinde iki hidroksil grubu içeren azo boyarmaddesine örnek olarak C.I. Mordan Red 7, 18760 'ı verebiliriz /2/.



Azo grubuna göre o-, o'- yerlerinde bir amino ve bir hidroksi grubu içeren boyarmaddelere örnek olarak da C.I. Mordan Brown 33, 13250 boyarmaddesi verilebilir /2/.



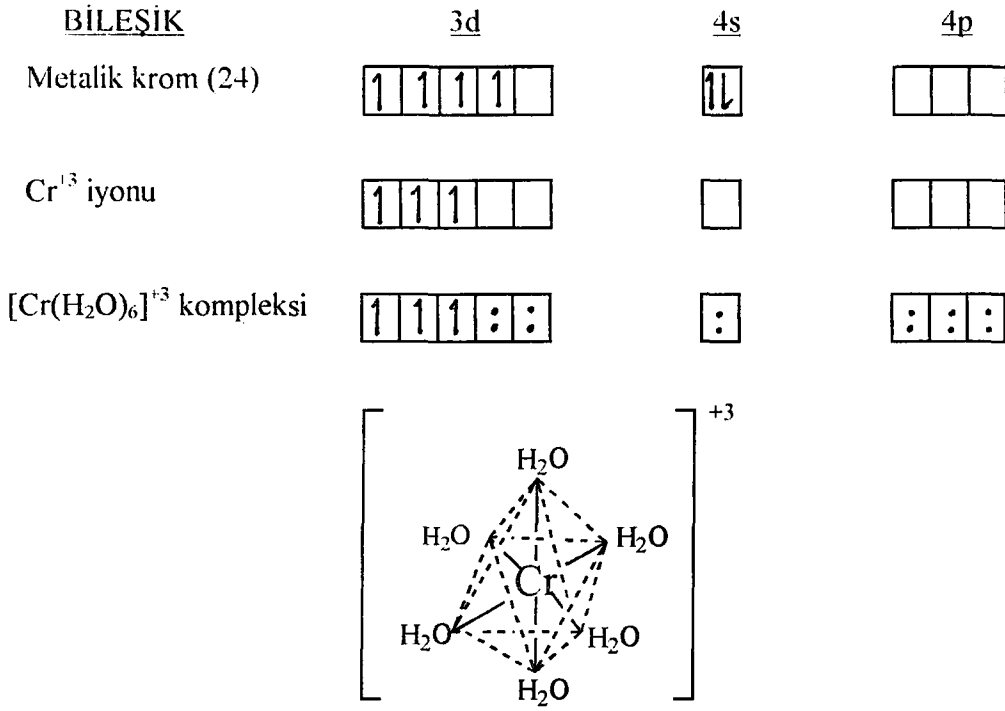
Kompleks Boyarmaddeler, yapıları ve boyama özellikleri bakımından 2 farklı grup altında incelenir /2,3,7/.

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

Metal kompleks boyarmaddeler de boyarmadde molekülü metal iyonu arasında koordine kovalent bağ vardır. Bu bağın oluşması için N, O gibi üzerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomların olması gerekir. Elektron veren atoma donör, bu elektronları paylaşan atoma akseptör denir. Koordinatif bağ donörden akseptöre uzanan bir okla gösterilir. N ve O önemli donör atomlardır. Metal atomları ise akseptördür.



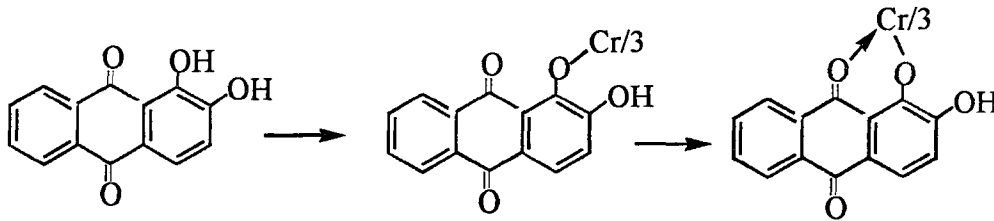
Böylece karbonil grubundaki oksijen veya azo grubundaki azot metal ile koordinasyon yapar. Bir çok organometalik komplekslerde bu tip bir bağ söz konusudur. Metal - boyarmadde kompleksleri de bunlara örnek teşkil eder. Örneğin, üç elektronunu kaybetmiş Cr^{+3} iyonu, koordinasyon yolu ile dış orbitallerine kolaylıkla altı elektron çifti alır. Böylece dayanıklı bir yapıya sahip olur. Bir veya daha fazla ortaklanmamış elektron çifti içeren donör moleküle ligand denir. Krom (III) iyonu su molekülleriyle 6 koordinasyon yaparak Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi oktahedral geometriyi yaparak oluşturur. Hibritleşme iç orbital d^2sp^3 şeklindedir.



Şekil 4.2. Oktahedral geometri

Ligand olarak H_2O dikkate alındığında kompleksin oluşması için gerekli olan $12 e^-$, 6 tane H_2O molekülündeki O atomları tarafından sağlanmıştır. Metal üç tane elektronu kaybettiği için kompleks $+3$ değerliklidir.

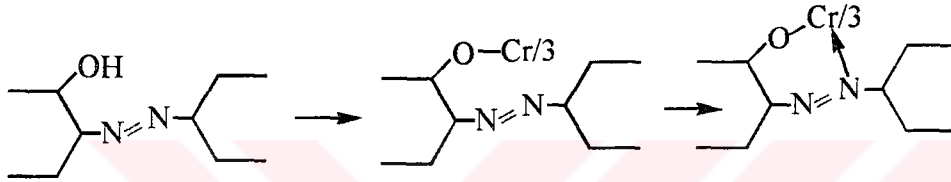
Metal atomunun bir molekül boyarmaddeye sıkıca bağlanabilmesi için en az iki bağ gereklidir. Örnek olarak Cr metalini ele alırsak, kromun koordinasyon sayısı 6 olduğundan maksimum 3 tane boyarmadde molekülü bağlanabilir. Alizarin molekülü ligand olarak dikkate alındığında,



İlk basamak NaOH ile fenolden sodyum fenolat meydana gelmesine benzer şekilde kromun alizarin ile birleşmesinden ibarettir. Meydana gelen bağ kovalent bağ olduğundan

bileşik iyonlaşmaz. Üç değerlikli krom, üç hidrojen atomunun yerini alabilir. Yani üç molekül alizarin ile birleşebilir. Son basamakta belirtilen ve okla gösterilen bağ koordinatif bağdır. Bu bağ sayesinde altı üyeli bir halka meydana geldiğinden bileşiğin kararlılığı daha da artar. Boyarmadde-metal komplekslerinde metal atomu, boyarmadde molekülünden gelen iki bağ tarafından sıkıca tutulmuş olarak gösterildiği için bu olaya şelatlaşma, meydana gelen bileşiklere de şelat denir /11,12/.

Aynı mekanizma azo boyar maddeleriyle kompleks oluşmasını göstermek içinde kullanılabilir. Boyarmaddelerin sadece azo grubuna bağlı benzen halkaları gösterilmek sureti ile mekanizması şu şekilde yazılabilir /3,11/.

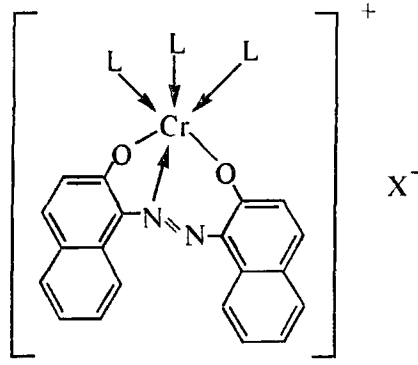


o,o'- dihidroksi azo boyarmaddelerinde kompleksleşme azo bağının kararlılığını artırır. Cr metali ile verilen örneklerde, 3 molekül boyarmaddenin metalle (Cr) şelatlaşması sonucu kromun 6 olan koordinasyon sayısı tamamlanır ve kararlı elektron konfigürasyonuna erişilir. Ancak bu tip komplekslerin çok kararlı olmamaları nedeniyle kullanımları sınırlıdır /3,11/.

Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır.

4.6.1. 1:1'lik Metal Kompleks Boyarmaddeler,

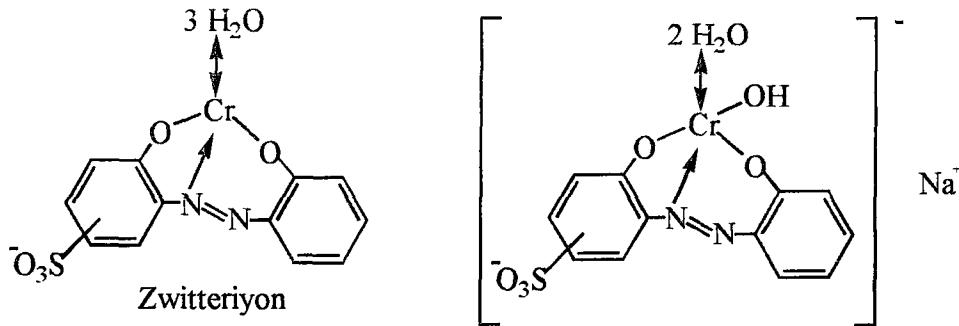
Suda çözünebilen bileşikler olan bu boyarmaddelerde, suda çözündürücü grup olarak bir veya iki sülfonik asit grubu bulunur. Bu boyarmaddeler de bir metal atomuna karşılık bir boyarmadde molekülü bulunduğu bunlara 1:1'lik metal kompleks boyarmaddeler dendiği gibi pH: 2 civarında H₂SO₄'li banyoda yüne uygulandıkları için asidik ortamda boyayan premetalize boyarmaddeler de denir.



Formülde Cr atomu 1 molekül boyarmadde ile birleşmiştir. Krom iyonuna bağlanma boyarmadde molekülündeki iki hidroksil grubu sayesinde olur. Cr (III) iyonu, iki hidroksil grubunun iki protonu ile yer değiştirdiğinden kompleks, toplam olarak (+) değerliklidir. Komplekste buna karşılık birde (-) yüklü Cl^- , CH_3COO^- gibi bir anyon bulunur. Burada Cr (III) iyonunun 6 olan koordinasyon sayısı 3 tane ligand (H_2O , OH^-) donör atomlar tarafından tamamlanmıştır. Bu H_2O olduğunda meydana gelen kompleks bir triakua kompleksidir /5,11/.

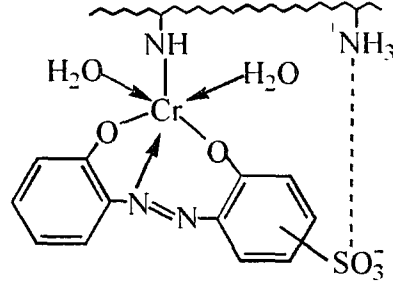
Eğer molekülde, aktif durumda SO_3^- grubu bulunursa bu durumda kompleks iç tuz karakterindedir.

Örneğin,



Kompleksin iç tuz ya da anyonik karakterde olması elde edilme pH'ına bağlıdır. Kalevi ortamda H_2O molekülü yerine OH^- iyonu geçer. Genellikle asidik ve nötral ortamda ligandlar su molekülleridir. Moleküle ikinci sülfon grubunun ilavesi ile pH'a bağlı olmaksızın daima anyonik karakterde bir boyarmadde elde edilir. 1:1'lik kompleksler pH'ın 4'den

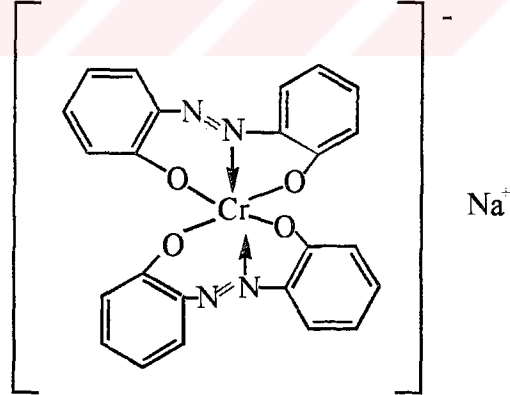
Boyarmadde ile yün arasındaki ilginin bir kısmı Van Der Walls kuvvetleri nedeniyledir. Fakat kompleks çok büyük değilse bu kuvvetler fazla etkin değildir /3,7/.



Şekil 4.4. 1:1'lik metal-kompleks boyarmaddelerin yün molekülüne bağlanması

4.6.2. 1:2'lik Metal Kompleks Boyarmaddeler,

1:2 kompleksleri iyonize grup taşımazlar, fakat boyarmaddenin tümü anyon halindedir. Molekülde ayrıca iyonlaşmamış hidrofilik gruplar bulunur. Bunlar genellikle alkil sülfonlar, sülfonamido ve açilamido gruplarıdır. 2,2'-dihidroksi azobenzenin krom ile oluşturduğu komplekste,



bir metal atomuna karşı iki boyarmadde molekülü bulunmaktadır. Boyarmadde suda çözünebilir ve nötral ortamda yün üzerine çekilir. Molekül ağırlığının artması ile bir yandan substantivite artarken diğer yandan sudaki çözünürlüğü azalır. 1:2 metal kompleks boyarmaddeler zayıf asidik veya nötral ortamda uygulanırlar. Moleküle sülfon gruplarının eklenmesiyle çözünürlüğü artırmak mümkündür. Fakat bu taktirde pH: 5,5-7 civarında

elyafa karşı ilgi azalır. Düşük pH'larda boyarmadde moleküllerinde disproporsiyonlaşma görülür ve kompleks parçalanır /3/. Hidrojen iyonları derişiminin kompleks dengesine etkisi aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Bu nedenle çözünürlük sülfon amid (-SO₃NH₂), metil sülfon amid (-SO₂-NHCH₃) ve metil sülfonil (CH₃SO₂) grupları gibi iyonik olmayan diğer hidrofil gruplar tarafından sağlanır. Bu grupların hidrofilliği metil ya da amino grubunun indüktif etkisi ile oksijen atomunun ortaklanmamış elektron çiftinin aktifleştirilmesi sonucu, su moleküllerinin protonları ile hidrojen köprüsü oluşturabilme gücünün artması ile açıklanabilir /3/.

1:2 metal kompleksi oluşturan boyarmadde moleküllerinin her ikisi de aynı olabildiği gibi farklı da olabilir. Her ikisinin aynı olduğu kompleksler daha kararlıdır. Molekölün kompleks kısmı negatif yüklü olup, bu boyarmaddeler kuvvetli anorganik asitlerin sodyum tuzlarıdır.

1:2'lik metal-kompleks boyarmaddelerinde metal iyonunun koordinasyon mevkileri boyarmadde molekülleri tarafından tamamen doldurulduğu için yün molekülündeki uygun gruplara koordinasyon imkanı kalmamıştır. Molekölün (-) yükü dolayısıyla adsorpsiyon pH'a karşı duyarlıdır. (-) yük belirli bir atom üzerinde lokalize olmayıp bütün moleküle dağılmıştır. 1:2 komplekslerin boyama özellikleri iyidir. Çünkü molekülün büyük olması nedeniyle Van der Waals kuvvetleri etkin olduğundan boyama hızı yavaş ancak boyama kalitesi iyidir /3/.

1:2 kompleksler üretimin her basamağında yüne uygulanabilir. Genellikle orta ve açık renk şiddetleri için elverişlidir. Adsorplanmaları elyaf yüzeyinin karakterine bağlı olmadığından tipik yünü çok iyi örterler ve çeşitli yün karışımlarının boyanmasında elyaf seçmediklerinden düzgün bir boyama sağlarlar /2,7/.

4.7. Azo ve Kompleks Boyarmaddeleri Konusunda Yapılmış Bazı Çalışmalar,

Azo Boyarmaddeler ve metal kompleks azo boyaları hakkında yapılan bir çok yayın mevcuttur. Yapılan dökümantasyon çalışması ile elde edilen abstraklardan seçilen bazı yayınlar aşağıda özetlenmiştir.

Hıraki, Mordan Blue adlı azo boyarmaddeleriyle Al, Ga ve Sc'un florimetrik tayinlerini araştırmıştır. /13/.

Hıraki, o,o'-dihidroksi bileşiklerinin metal komplekslerini ve florimetrik tayinlerde kullanımını araştırmıştır. /14/.

Freeman, o,o'-dihidroksi azo boyarmaddelerinin krom komplekslerinin (otomotiv boyası olarak kullanılan) bozunma özelliklerini incelemiştir /15/.

Suzuki ve arkadaşları, naftalin çekirdekli azo boyaları ve siklomalto-oligasakkaritler'in oluşturduğu komplekslerinin yapısını Job metodu kullanarak aydınlatmaya çalışmışlardır /16/.

Sebe ve Mıltıaru, bazı premetalize azo boyarmaddelerinin komplekslerini incelemiş ve spektroskopik özelliklerini tanımlamıştır /17/.

Fadda ve arkadaşları, 2-metil ve 2-fenil kinozolen türevlerini sentezledi ve spektroskopik özelliklerini, akrilik ve poliester elyafı boyama özelliklerini incelemişlerdir /18/.

Law ve arkadaşları, üç dişli bazı azo boyarmaddelerin krom komplekslerinin spektroskopik özelliklerini incelemiş ve bu komplekslerin toner olarak kullanılabilirliklerini araştırmışlardır /19/.

Sokolowska ve arkadaşları, o-o' dihidroksi azo boyarmaddelerin demir komplekslerinin protein ve poliamit boyamada kullanımını incelemişlerdir /20/.

Kocaokutgen ve arkadaşları, o-hidroksi azo boyarmaddelerinin spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir /21,22/.

Yılmaz ve arkadaşları, o-hidroksi azo benzen türevlerinin X-ışınları ile yapılarını ve molekül içi H bağı oluştuğunu belirlemişlerdir /23/.

Kocaokutgen ve arkadaşları, o,o'-azo boyalarının metal komplekslerini sentezlemiş ve yün boyamada kullanılabilirliğini araştırmışlardır /24/.

Bu çalışmada, 2-klor-4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert-butil azobenzen, 2-klor-4-nitro-2'-hidroksi-5'-sec-butil azobenzen, 4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert-butil azobenzen azo boyarmaddelerin ve Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} geçiş metalleri ile yaptıkları komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiş, yapıları bazı spektroskopik ve fiziksel yöntemler kullanarak aydınlatılmıştır.

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Kimyasal Madde ve Enstrümental Analiz Cihazları,

Kompleks sentezlerinde ligand olarak kullanılan azo bileşikleri literatürde belirtilen yöntemle elde edilmiştir. Azo bileşiklerin ve kompleks bileşiklerin sentez reaksiyonlarında kullanılan kimyasal maddeler ve reaktiflerin ticari markaları parantez içinde verilmiştir. 2-klor 4-nitro anilin (Merck), 4-Bu¹-Fenol (Merck), 4-sec-Bütil-Fenol (Merck), CH₃COONa (Carlo Erba), N, N-dimetil formamid (Merck), kobalt klorür (Merck), nikel klorür (Merck), bakır klorür (Merck), metilen klorür (Merck), kloroform (Merck), Formaldehit (Carlo Erba), etil alkol (Merck), metil alkol (Carlo Erba), di etil eter (Carlo Erba), Benzen (merck), karbon sülfür (Carlo Erba), THF (Carlo Erba) ve distile su kullanılmıştır.

5.1.1. İnfrared Spektrofotometre

Komplekslerin ve ligandların IR spektrumları, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde FTIR (Forrier Transform İnfrared) cihaz kullanılarak çekildi.

5.1.2. UV-VIS Spektrofotometre

UV-VIS analizleri, Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi'nde UV-1601, Shimadzu marka UV spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirildi.

5.1.3. NMR Spektrofotometre

¹H-NMR spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Bruker 200 MHz ¹H-NMR spektrofotometresiyle TMS internal standardı kullanılarak alındı.

5.1.4. Erime Noktası Tayin Cihazı

Komplekslerin ve boyaların erime noktaları, Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde Electrothermal 9100 marka erime noktası tayin cihazı kullanılarak tespit edildi.

5.1.5. Mağnetik Süsseptibilite (Duyarlık)

Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde Gouy terazisi kullanılarak gerçekleştirildi.

5.1.6. Elementel Analiz

Komplekslerin elementel analizleri, Ankara-TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında yaptırıldı.

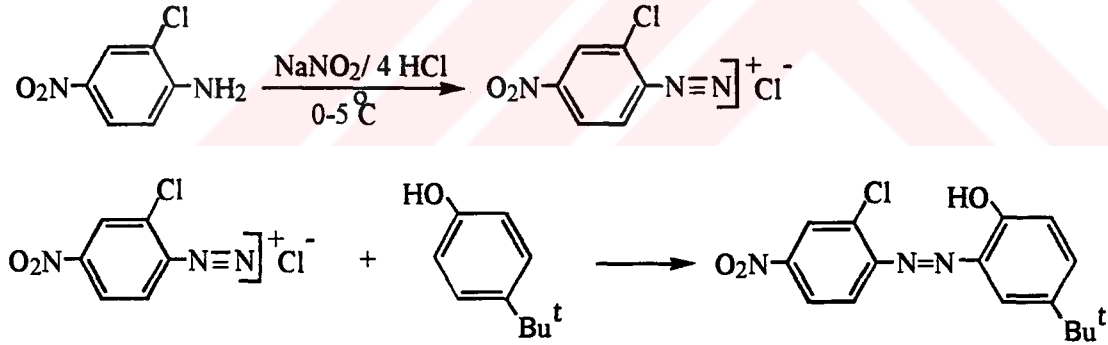
5.1.7. Laboratuvar Çalışmaları

Çalışmanın sentez kısmı ve diğer laboratuvar analizleri PAÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirildi.

5.2. Ligandların Sentezi,

2-klor 4-nitro anilin (0,8 g: 5,84 mmol) 2,2 ml su ve derişik HCl (0,88ml: 24 mmol) konularak, çözünene kadar karıştırıldı. Ardından 0-5⁰C'ye kadar soğutuldu. Stokiyometrik miktardaki NaNO₂ yeterince su içinde çözülüp, soğutuldu ve yukarıda hazırlanan çözeltiye damla damla (karıştırılarak) sıcaklık 0-5 ⁰C arasında tutulmak suretiyle ilave edildi. Ekleme işlemi bittikten sonra yarım saat daha karıştırıldı ve katı yeterince CH₃COONa ile tamponlandı (pH:4-5).

Stokiyometrik miktarda 4-Bu^t-Fenol yaklaşık 5 ml alkol içerisinde çözöldü. %10'luk 1 ml kadar CH₃COONa çözeltisi ilave edilerek soğutuldu. Bu karışıma yukarıdaki paragrafta hazırlanışı anlatılan diazonyum tuzu soğukta karıştırılarak ilave edildi. Yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra, süzöldü ve bol soğuk su ile yıkandı. Kurutulup, glasiyel asetik asit veya glasiyel asetik asit + az su ile saflaştırıldı ve 2-klor-4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert bütöl azobenzen boyası sentezlendi. Sentez şeması aşağıda gösterilmiştir.



2-klor-4-nitro anilin ve 4-sec-Bütöl-Fenöl çıkış bileşikleri kullanılarak 2-klor-4-nitro-2'-hidroksi-5'-sec bütöl azo benzen boyası, 4-nitro anilin ve 4-Bu^t-Fenöl çıkış bileşikleri kullanılarak da 4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert bütöl azo benzen boyaları yukarıda anlatılan metotla literatüre göre sentezlendi ve saflaştırıldı. Veriler aşağıdaki gibidir.

2-klor 4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert bütıl azobenzen: Verim; %58, E.N; 172 ± 1 , Renk; Koyu turuncu, IR (KBr); $[\bar{\nu}(-\text{OH})]$: -, $[\bar{\nu}(-\text{N}=\text{N}-)]$: 1421 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{tert-But})]$: $2865\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$, $[\bar{\nu}(-\text{Cl})]$: 743 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{NO}_2)]$: 1530 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{C}=\text{C}-)]$: 1590 cm^{-1} , 1601 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{Ar-C-H})]$: $1603\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, UV-VIS (DMF); 434 nm ($n\rightarrow\pi^*$)-(s), 356 nm ($\pi\rightarrow\pi^*$)-(s), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C), δ : $12,70$ (s, H, -OH), $7,00\text{--}8,52$ (m, 6H, subs. azoben.), $1,37$ (s, 9H, -Bu^t)

2-klor-4-nitro-2'-hidroksi-5'-sec bütıl azo benzen: Verim; % 60, E.N; 134 ± 1 , Renk; Kiremit kırmızısı, IR (KBr); $[\bar{\nu}(-\text{OH})]$: -, $[\bar{\nu}(-\text{N}=\text{N}-)]$: 1420 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{sec-But})]$: $2870\text{--}2966\text{ cm}^{-1}$, $[\bar{\nu}(-\text{Cl})]$: 743 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{NO}_2)]$: 1530 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{C}=\text{C}-)]$: 1590 cm^{-1} , 1601 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{Ar-C-H})]$: $1615\text{--}2002\text{ cm}^{-1}$, UV-VIS (DMF); 433 nm ($n\rightarrow\pi^*$)-(s), 351 nm ($\pi\rightarrow\pi^*$)-(s), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C), δ : $12,70$ (s, H, -OH), $6,92\text{--}8,50$ (m, 6H, subs. azoben.), $2,6\text{--}2,7$ (m, H, -CH), $1,51\text{--}1,72$ (m, 2H, -CH₂), $1,15\text{--}1,4$ (m, 3H, CH₃), $7,93\text{--}10,48$ (m, 3H, CH₃)

4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert bütıl azo benzen: Verim; % 64, E.N; 184 ± 1 , Renk; Açık turuncu, IR (KBr); $[\bar{\nu}(-\text{OH})]$: -, $[\bar{\nu}(-\text{N}=\text{N}-)]$: 1418 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{Bu}^t)]$: $2870\text{--}2966\text{ cm}^{-1}$, $[\bar{\nu}(-\text{NO}_2)]$: 1528 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{C}=\text{C}-)]$: 1588 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} , $[\bar{\nu}(-\text{Ar-C-H})]$: $1614\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, UV-VIS (DMF); 414 nm ($n\rightarrow\pi^*$)-(s), 343 nm ($\pi\rightarrow\pi^*$)-(s), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C), δ : $12,52$ (s, H, -OH), $6,98\text{--}8,51$ (m, 7H, subs. azoben.), $1,36$ (s, 9H, -Bu^t)

5.3. Kompleks Bileşiklerin Sentezi,

Komplekslerin sentezinde kullanılan ligandlar, L₁: 2-klor 4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert-bütıl azobenzen, L₂: 2-klor-4-nitro-2'-hidroksi-5'-sec-bütıl azo benzen, L₃: 4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert-bütıl azo benzen bileşikleridir. Aşağıda komplekslerin sentezi anlatılmaktadır.

Ni(L₁)₃Na: 30 ml DMF içinde 0,334 gr (10^{-6} mmol) 2-klor-4-nitro-2'-hidroksi-5'-tert-butıl azobenzen çözüldü. Bu çözeltiye 0,082 gr (10^{-6} mmol) katı CH₃COONa ve 0,238 gr (10^{-6} mmol) katı NiCl₂.6H₂O ilave edildi ve 5 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile

karıştırılarak ısıtıldı. Karışım soğuk doymuş NaCl çözeltisine boşaltıldı ve 1 gün süreyle bekletildi. Oluşan kristaller beyaz band süzgeç kağıdından süzüldü, ılık saf su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. L_2 , L_3 ligandları ile aynı işlemler uygulanarak $Ni(L_2)_3Na$ ve $Ni(L_3)_3Na$ kompleksleri sentezlendi. Veriler aşağıdaki gibidir.

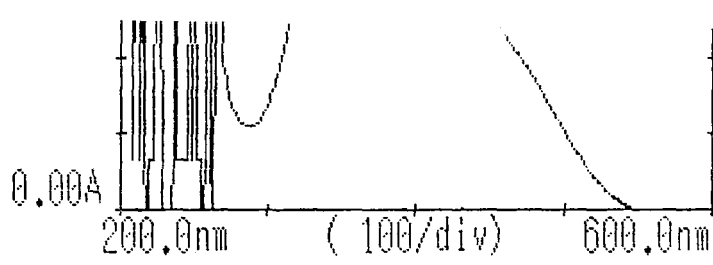
Verim; % 67, **E. N;** 203 ± 1 , **Renk;** siyah, **M;** 2,562, **Kalsinasyon ürünü** NiO; yeşil-beyaz, **IR (KBr);** $[\bar{\nu} (-N=N-)]$: 1418 cm^{-1} , $[\bar{\nu} (-Bu^t)]$: $2870-2960 \text{ cm}^{-1}$, $[\bar{\nu} (-Cl)]$: 747 cm^{-1} , $[\bar{\nu} (-NO_2)]$: 1530 cm^{-1} , **UV-VIS (DMF);** 530 nm ($d \rightarrow d$)-(o), 429 nm ($n \rightarrow \pi^*$)-(s), 350 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)-(s)

$Ni(L_2)_3Na$: **Verim;** % 60, **E. N;** 242 ± 1 , **Renk;** siyah, **M;** 2,654, **Kalsinasyon ürünü** NiO; yeşil-beyaz, **IR (KBr);** $[\bar{\nu} (-N=N-)]$: 1416 cm^{-1} , $[\bar{\nu} (-Bu^t)]$: $2877-2972 \text{ cm}^{-1}$, $[\bar{\nu} (-Cl)]$: 744 cm^{-1} , $[\bar{\nu} (-NO_2)]$: 1532 cm^{-1} , **UV-VIS (DMF);** 530 nm ($d \rightarrow d$)-(o), 429 nm ($n \rightarrow \pi^*$)-(s), 350 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)-(s)

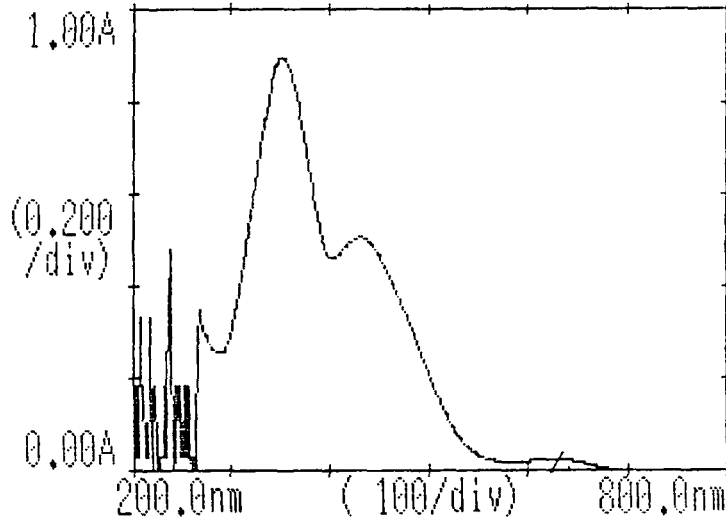
$Ni(L_3)_3Na$: **Verim;** % 64, **E. N;** 238 ± 1 , **Renk;** siyah, **M;** 2,897, **Kalsinasyon ürünü** NiO; yeşil beyaz, **IR (KBr);** $[\bar{\nu} (-N=N-)]$: 1415 cm^{-1} , $[\bar{\nu} (-Bu^t)]$: $2881-2967$, $[\bar{\nu} (-NO_2)]$: 1530 , **UV-VIS (DMF);** 530 nm ($d \rightarrow d$)-(o), 413 nm ($n \rightarrow \pi^*$)-(s), 347 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)-(s)

$Cu(L_1)_3Na$: 30 ml DMF içinde 0,334 gr (10^{-6} mmol) 2-klor-4-nitro-2'-hidroksi 5'-tert-butil azobenzen çözüldü. Bu çözeltiye 0,082 gr (10^{-6} mmol) katı $NaCH_3COO$ ve 0,134 gr (10^{-6} mmol) katı $CuCl_2$ ilave edildi ve 5 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Karışım soğuk doymuş NaCl çözeltisine boşaltıldı ve 1 gün bekletildi. Oluşan kristaller beyaz band süzgeç kağıdından süzüldü, ılık saf su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. L_2 , L_3 ligandları ile aynı işlemler uygulanarak $Cu(L_2)_3Na$ ve $Cu(L_3)_3Na$ kompleksleri sentezlendi. Veriler aşağıdaki gibidir.

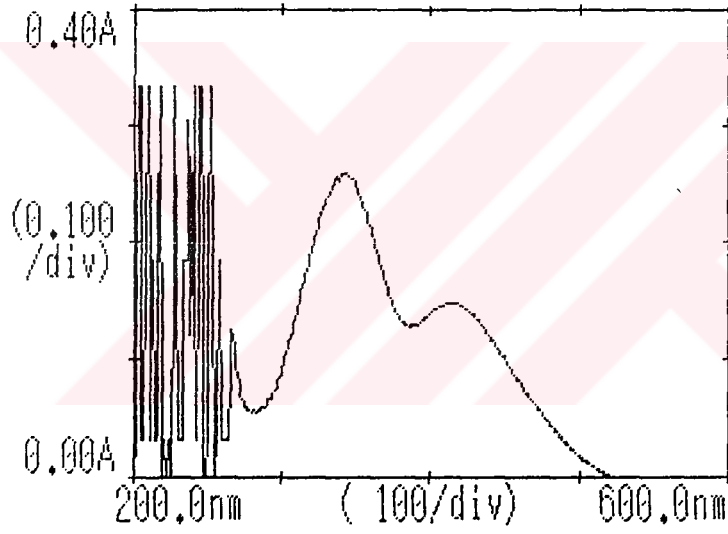
Verim; % 65, **E. N;** 352 ± 1 , **Renk;** siyah, **M;** 1,889, **Kalsinasyon ürünü** CuO; siyah, **IR (KBr);** $[\bar{\nu} (-N=N-)]$: 1418 cm^{-1} , $[\bar{\nu} (-Bu^t)]$: $2873-2963 \text{ cm}^{-1}$, $[\bar{\nu} (-Cl)]$: 745 cm^{-1} , $[\bar{\nu} (-NO_2)]$: 1530 cm^{-1} , **UV-VIS (DMF);** 572 nm ($d \rightarrow d$)-(s), 434 nm ($n \rightarrow \pi^*$)-(o), 354 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)-(s)



Şekil 6.2. L₁ Ligandı UV-VIS Spektrumu



Şekil 6.3. L₂ Ligandı UV-VIS Spektrumu



Şekil 6.4. L₃ Ligandı UV-VIS Spektrumu

Tablo 6.3. Azo Bileşiklerinin Maksimum Absorbans Dalga Boyu Değerleri (DMF)

Bileşikler	λ (nm) $n \rightarrow \pi^*$	λ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$
L ₁	434 (s)	356 (s)
L ₂	433 (s)	351 (s)
L ₃	414 (s)	343 (s)

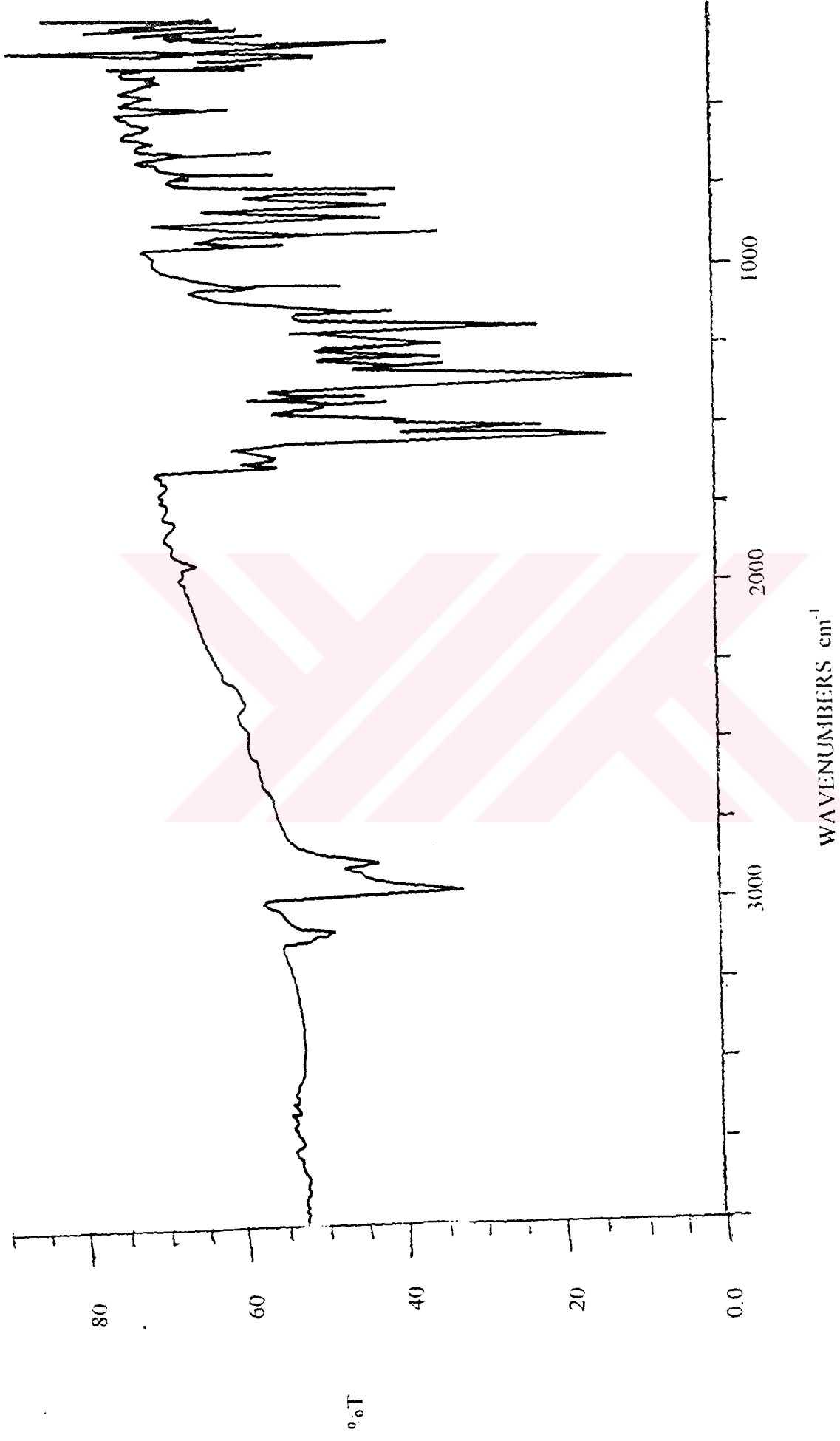
6.1.5. IR Analizleri

Ligandların IR değerleri Tablo 6.4, L₁ ligandının IR spektrumu ise Şekil 6.5’de verilmiştir. IR piklerinde genel pik yerleri literatür ile uyumludur. Belirgin pikler olarak, aromatik NO₂ asimetrik gerilme titreşimi; (1530 cm⁻¹), -N=N- gerilme titreşimi; (1421 cm⁻¹), benzen halkasındaki -C=C- gerilme titreşimleri; (1590, 1601, 1500 cm⁻¹), C-Cl gerilme titreşimi; (743 cm⁻¹), disüstitüe benzen halkası; (1270, 1214, 1177, 1089, 1047 cm⁻¹), C-H düzlem dışı eğilme; (1603-2000 cm⁻¹), halkaya bağlı tert-bütıl grubu; (2865, 2950 cm⁻¹) ve sec-bütıl grubu (2875, 2969 cm⁻¹) verilebilir. Ancak moleküldeki -OH bağına ait herhangi bir titreşim bandı yoktur. Bu durum orto-süstitüe -OH’ in diazo gruplarıyla molekül içi H bağı oluşturmaları ve OH bağına güçlendirmesi sonucu absorpsiyonun kısa dalga boyuna (4000 cm⁻¹ den daha yukarıya) kayması ile açıklanabilir /8,15,22,23/.

Tablo 6.4. Azo bileşiklerinin Karakteristik IR Bantları (KBr disk)

Bileşikler	$\bar{\nu}$ [-O-H]	$\bar{\nu}$ [-Cl]	$\bar{\nu}$ [-NO ₂]	$\bar{\nu}$ [But]	$\bar{\nu}$ [-N=N-]
L ₁	-	743	1530	2865-2950 (tert)	1421
L ₂	-	743	1530	2875-2969 (sec)	1420
L ₃	-	-	1530	2870-2966 (tert)	1418

Şekil 6.5. 1,4 Ligandı IR Spektrumu



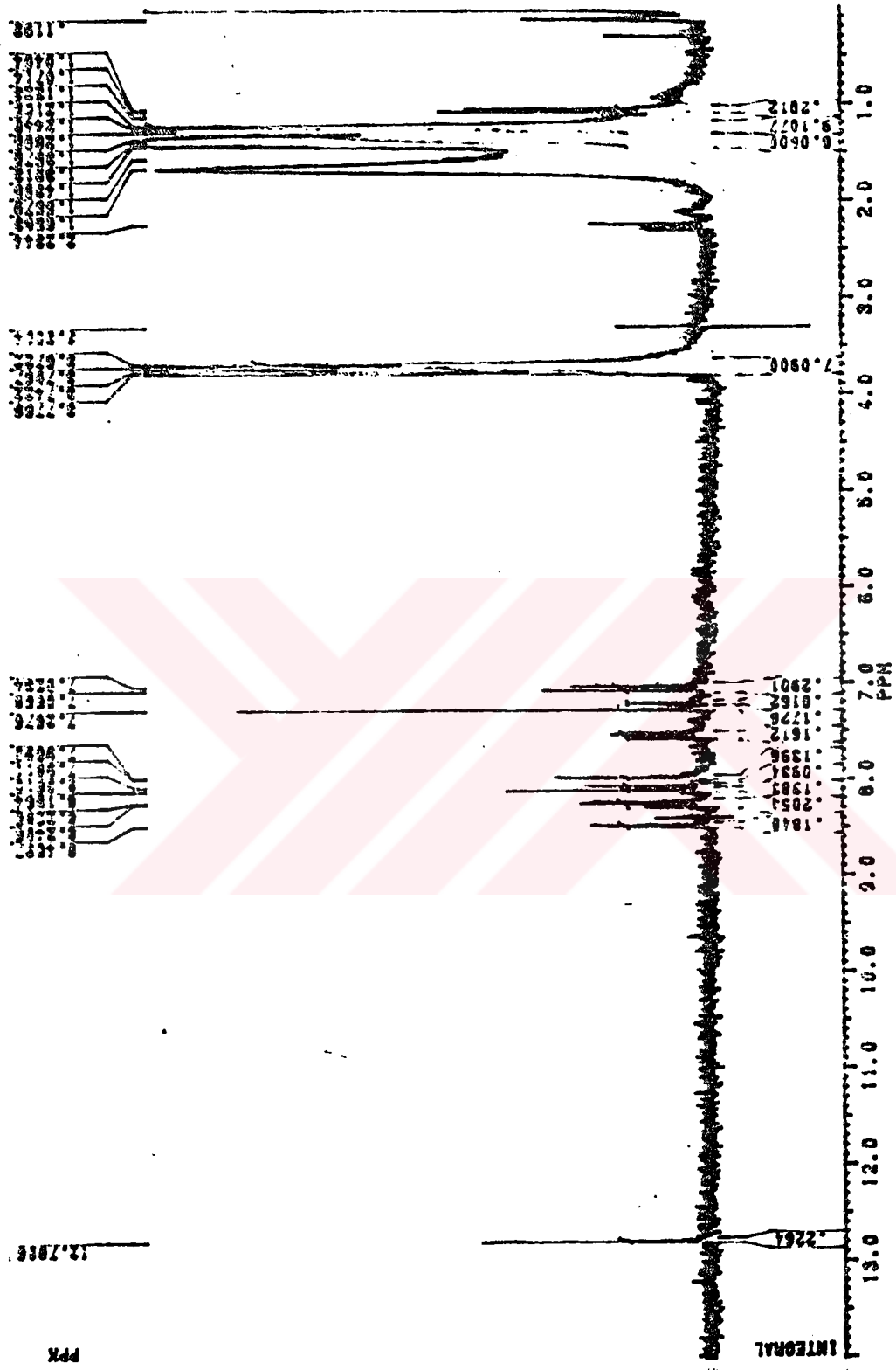
6.2. Metal-Kompleks Azo Boyarmaddeler

Sentezlenen azo boyarmadde metal komplekslerinin molekül formülleri ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 6.5.'de özetlenmiştir. Ayrıca seçilen bazı komplekslerin 1000°C'de kül edilmesi ile ele geçen metal oksit ve nitrür karışımı renkleri literatür renkleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 6.6'de gösterilmektedir.

6.2.1. Erime Noktaları

Sentezlenen komplekslerin erime noktaları ligandlardan daha yüksektir. Bu durum komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. Kompleks oluşumu sırasında M-O ve M-N koordinatif bağlarının oluşumu nedeniyle molekül ağırlığının artışı ve kelak etkisinin yapıya kazandırdığı sağlamlık kompleksin daha yüksek sıcaklıklarda erimesini gerektirmektedir. Ancak 1:3 komplekslerin kararlılığı düşük olduğundan kompleks kolayca bozunmakta daha sonra ayrılan ligandların tekrar bozunmaları gerçekleşmektedir.

Bu yüzden belirtilen sıcaklıklar erime sıcaklıkları olabildiği gibi bozunma sıcaklıkları da olabilir.

Şekil 6.6. L₁ Ligandı ¹H-NMR Spektrumu

6.2.2. Renkleri

Komplekslerin renkleri ligandlardaki geçişlerden ve metalin d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Kompleks renklerinin ligandlardan farklı olması, metal iyonunun koordinasyona katıldığını ve komplekslerin oluştuğunu gösterir.

Tablo 6.5. Kompleks Bileşiklerin Molekül Ağırlığı, Erime Noktaları ve Renkleri

Bileşikler	Formül	M.A g/mol	E.N °C	Renk
Cu(L ₁) ₃ Na	C ₄₈ H ₄₅ N ₉ O ₉ Cl ₃ CuNa	1079,990	340	Siyah
Cu(L ₂) ₃ Na	C ₄₈ H ₄₅ N ₉ O ₉ Cl ₃ CuNa	1079,990	320	Siyah
Cu(L ₃) ₃ Na	C ₄₈ H ₄₈ N ₉ O ₉ CuNa	976,625	300	Siyah
Co(L ₁) ₃ Na	C ₄₈ H ₄₅ N ₉ O ₉ Cl ₃ CoNa	1080,213	247	Kahverengi
Co(L ₂) ₃ Na	C ₄₈ H ₄₅ N ₉ O ₉ Cl ₃ CoNa	1080,213	210	Kahverengi
Co(L ₃) ₃ Na	C ₄₈ H ₄₈ N ₉ O ₉ CoNa	976,848	200	Kahverengi
Ni(L ₁) ₃ Na	C ₄₈ H ₄₅ N ₉ O ₉ Cl ₃ NiNa	1079,990	203	Siyah
Ni(L ₂) ₃ Na	C ₄₈ H ₄₅ N ₉ O ₉ Cl ₃ NiNa	1079,990	182	Siyah
Ni(L ₃) ₃ Na	C ₄₈ H ₄₈ N ₉ O ₉ NiNa	976,625	208	Siyah

6.2.3. Metal Oksit Renkleri

Elde edilen komplekslerin iyice yıkanmasından sonra 1000°C'de kül edilmesiyle oluşan metal oksit-nitrür karışımı renkleri Tablo 6.6'da verilmiştir. Renklerin literatür renkleriyle aynı olması metalin koordinasyona katıldığının ve komplekslerin oluştuğunun bir göstergesidir.

Tablo 6.6. Metal Oksit Renkleri

Bileşik	MO Rengi (Deneysel)	MO Rengi (Literatür)
$\text{Co(L}_1\text{)}_3\text{Na}$, $\text{Co(L}_2\text{)}_3\text{Na}$, $\text{Co(L}_3\text{)}_3\text{Na}$	gri	gri
$\text{Cu(L}_1\text{)}_3\text{Na}$, $\text{Cu(L}_2\text{)}_3\text{Na}$, $\text{Cu(L}_3\text{)}_3\text{Na}$	siyah	siyah
$\text{Ni(L}_1\text{)}_3\text{Na}$, $\text{Ni(L}_2\text{)}_3\text{Na}$, $\text{Ni(L}_3\text{)}_3\text{Na}$	yeşil-beyaz	yeşil

6.2.4. Çözünürlük

Tablo 6.7’de komplekslerin çözünürlüklerine bakıldığında kompleks oluşumu ile sudaki çözünürlüğün bir miktar daha azaldığı görülmektedir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında molekül ağırlığının büyümesi ile açıklanabilir. Diğer çözücülerdeki çözünürlüklerde pek fazla bir değişiklik olmamıştır. Ayrıca tüm kompleksler, bazik ortamda kolayca bozunarak metal tuzlarına ve liganda ayrılmaktadır. Bu sonuç komplekslerin bazik ortamda kararsız olduğunu kolayca ligandlarını su molekülleriyle değiştirebildiğini gösterir. Erime noktalarının çok yüksek olmaması da bunu doğrulamaktadır.

6.2.5. Elementel Analiz

Seçilen bazı komplekslerin elementel analiz sonuçları teorik değerler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 6.8’de verilmektedir. Deneysel değerler ile teorik değerler arasında pek fazla fark olmadığı dolayısıyla metal/ligand oranının 1:3 olarak alınabileceği söylenebilir. Deneysel ve teorik değerler arasındaki sapmaların özellikle bileşiklerin tam olarak saflaştırılamamasından ve reaksiyona girmemiş ligandlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca komplekslerin kurutma işlemleri sırasında bozunmalarından ve aletsel hatalardan da kaynaklanabilir. Esasen elementel analiz sonuçlarının çok kesin sonuçlar vermediği de bilinmektedir.

Tablo 6.7. Kompleks Bileşiklerin Bazı Çözücülerdeki Çözünürlükleri

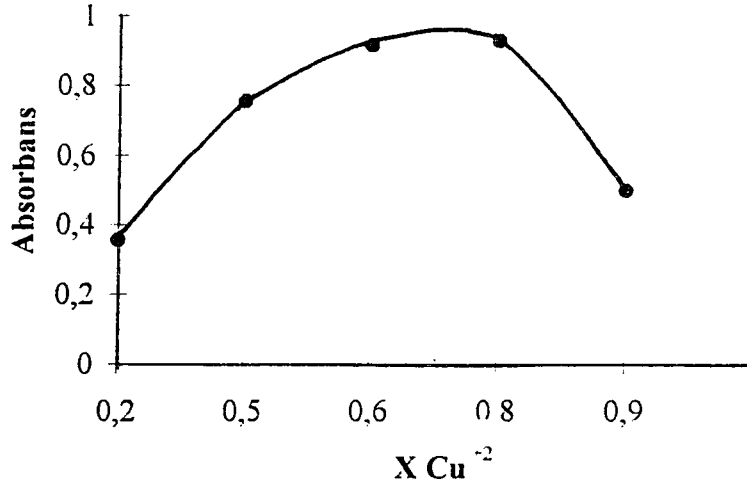
Çözücüler Bileşikler	Su	Kloroform	Formaldehit	Etil Alkol	Metil Alkol	Benzen	Di etil Eter	Metilen Klorür	THF	DMF	Karbon Sülfür
Cu [(L ₁) ₃ ; (L ₂) ₃ ; (L ₃) ₃] Na	çaç	ç	çz	ç	ç	ç	ç	ç	ç	ç	çz
Co [(L ₁) ₃ ; (L ₂) ₃ ; (L ₃) ₃] Na	çaç	ç	çz	ç	ç	ç	ç	ç	ç	ç	çz
Ni [(L ₁) ₃ ; (L ₂) ₃ ; (L ₃) ₃] Na	çaç	ç	çz	ç	ç	ç	ç	ç	ç	ç	çz
Cu [(L ₁) ₃ ; (L ₂) ₃ ; (L ₃) ₃] Na	çaç	ç	çz	ç	ç	ç	ç	ç	ç	ç	çz
Co [(L ₁) ₃ ; (L ₂) ₃ ; (L ₃) ₃] Na	çaç	ç	çz	ç	ç	ç	ç	ç	ç	ç	çz
Ni [(L ₁) ₃ ; (L ₂) ₃ ; (L ₃) ₃] Na	çaç	ç	çz	ç	ç	ç	ç	ç	ç	ç	çz
Cu [(L ₁) ₃ ; (L ₂) ₃ ; (L ₃) ₃] Na	çaç	ç	çz	ç	ç	ç	ç	ç	ç	ç	çz
Co [(L ₁) ₃ ; (L ₂) ₃ ; (L ₃) ₃] Na	çaç	ç	çz	ç	ç	ç	ç	ç	ç	ç	çz
Ni [(L ₁) ₃ ; (L ₂) ₃ ; (L ₃) ₃] Na	çaç	ç	çz	ç	ç	ç	ç	ç	ç	ç	çz

Tablo 6.8. Bazı Kompleks Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

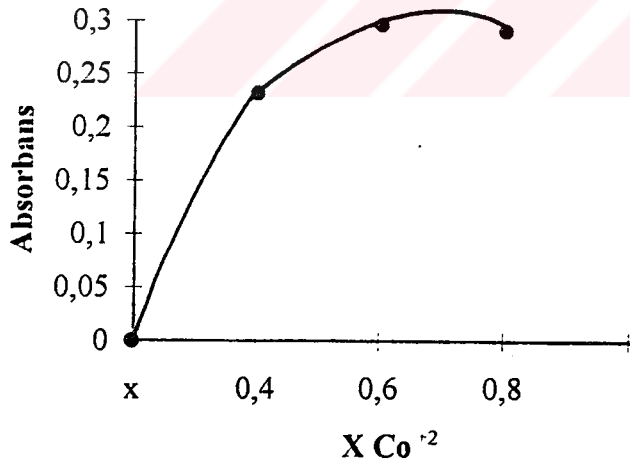
Bileşikler	(%), ...Teorik, (...) Deneyisel		
	C	H	N
$\text{Cu}(\text{L}_2)_3\text{Na}$	53,14 (56,14)	4,18 (4,61)	13,27 (10,59)
$\text{Co}(\text{L}_2)_3\text{Na}$	53,37 (57,03)	4,19 (4,44)	13,33 (9,92)
$\text{Co}(\text{L}_3)_3\text{Na}$	59,01 (60,76)	4,96 (5,04)	12,90 (10,38)

6.2.6. Job Metodu İle Metal Ligand Oranının Belirlenmesi

Komplekslerin metal/ligand oranını belirlemek üzere Job Metodu kullanılarak $\text{Cu}(\text{L}_1)_3\text{Na}$ ve $\text{Co}(\text{L}_2)_3\text{Na}$ bileşikleri için elde edilen grafikler Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verilmektedir. Her iki grafikte eğri maksimumu çok belirgin olmamakla birlikte 0,72 - 0,8 aralığında görülmektedir. Elementel analiz ve magnetik süsseptibilite değerlerinin kompleks için 1:3 oranını doğruladığı düşünülürse Job Metodu'na göre de kompleksin 1:3 şeklinde olduğu söylenebilir. Esasen 1:3 komplekslerin çok fazla dayanıklı olmadıkları ve eğri maksimumlarında piklerin yayvan çıkacağı, buna bağlı olarak komplekslerin disosiye olduğu literatürde belirtilmektedir /9/. Hazırlanan komplekslerin büyük ligandlara sahip oldukları ve bu nedenle kolayca bozunacakları göz önüne alındığında bu sonuç normaldir.



Şekil 6.7. $\text{Cu}(\text{L}_1)_3\text{Na}$ Kompleksi İçin Metal/Ligand Oranı (Job Metodu)



Şekil. 6.8. $\text{Co}(\text{L}_1)_3\text{Na}$ Kompleksi İçin Metal/Ligand Oranı (Job Metodu)

6.2.7. Magnetik Süsseptibilite (Duyarlık)

Tablo 6.9'da komplekslerin Bohr Magnetonu cinsinden hesaplanan deneysel ve teorik magnetik momentleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Komplekslerin tümü 1:3 metal ligand oranına sahip olup oktahedral yapıdadırlar. Bu durumda her bir metal iyonu sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral alanda yarılmaya uğrayacak, t_{2g} ve e_g düzeylerine ayrılacaktır.

Ni^{+2} kompleksi ele alındığında d^8 elektron düzenine sahip Ni^{+2} iyonu oktahedral alanda yarılmaya uğradığında t_{2g} düzeyinde altı, e_g düzeyinde iki elektron bulunacaktır ($t_{2g}^6 e_g^2$). e_g düzeyindeki bu iki tek elektrondan kaynaklanan 2,83 teorik magnetik moment değeri beklenecektir. Beklendiği gibi Ni^{+2} komplekslerinin deneysel magnetik moment değerleri teorik değerlere yakındır.

Cu^{+2} 'de elektron dizilişi $t_{2g}^6 e_g^3$ şeklindedir. e_g düzeyindeki tek elektrondan kaynaklanan teorik 1,73 magnetik moment değerine karşılık deneysel değerler 1,9 civarındadır. Ni^{+2} ve Cu^{+2} kompleksleri için sadece düşük spin hali mevcut olduğu için tek bir yapı söz konusudur. Esasen kelat yapı da kompleksleri düşük spinli olmaya zorlamaktadır.

Co^{+2} kompleksi için kelat etkisi nedeniyle düşük spinli yapı göz önüne alındığında metal iyonu $t_{2g}^6 e_g^1$ elektron düzenine sahip olacaktır. Bu durumda teorik magnetik moment değeri 1,73 olarak beklenir. Deneysel değerler ise 1,75 civarında çıkmıştır. Eğer kompleks yüksek spinli olsaydı elektron düzeni $t_{2g}^5 e_g^2$, tek elektron sayısı 3 olacak ve teorik magnetik moment değeri ise 3,87 olacaktı. Bu değer deneysel değerlere çok uzaktır. Dolayısıyla Co^{+2} kompleksleri için de diğer kompleksler gibi düşük spinli hal dikkate alınmıştır.

Deneysel değerlerin teorik değerlerden daha yüksek çıkması magnetik momente açılal momentumun katkısı nedeniyle /10,11/. Magnetik süsseptibilite ölçüm sonuçları komplekslerin stokiyometrisinin 1:3 olduğunu göstermektedir. Magnetik duyarlılık özellikle geometrinin açıklanmasında oldukça başarılı bir metot olduğu düşünüldüğünde diğer metotlarla birlikte komplekslerin yapısının oktahedral ve 1:3 olduğunu doğrulanmaktadır.

Tablo 6.9. Kompleks Bileşiklerin Magnetik Süsseptibilite Sonuçları

Bileşikler	Elektron Sayısı	Teorik $n(n+2)^{1/2}$	DeneySEL $2.84 (T.X_M)^{1/2}$
$\text{Cu}(\text{L}_1)_3\text{Na}$	9	1,732	1,889
$\text{Cu}(\text{L}_2)_3\text{Na}$	9	1,732	1,999
$\text{Cu}(\text{L}_3)_3\text{Na}$	9	1,732	1,670
$\text{Co}(\text{L}_1)_3\text{Na}$	7	1,732	1,787
$\text{Co}(\text{L}_2)_3\text{Na}$	7	1,732	1,750
$\text{Co}(\text{L}_3)_3\text{Na}$	7	1,732	1,724
$\text{Ni}(\text{L}_1)_3\text{Na}$	8	2,83	2,562
$\text{Ni}(\text{L}_2)_3\text{Na}$	8	2,83	2,654
$\text{Ni}(\text{L}_3)_3\text{Na}$	8	2,83	2,897

6.3. Komplekslerin Spektrokimyasal Analizi

Sentezlenen komplekslerin UV-VIS ve IR spektrum değerleri Tablo 6.10 ve Tablo 6.11’de verilmektedir. L_1 ligandı, $\text{Co}(\text{L}_1)_3\text{Na}$, $\text{Ni}(\text{L}_1)_3\text{Na}$, ve $\text{Cu}(\text{L}_1)_3\text{Na}$ komplekslerinin UV spektrumları ve ayrıca L_1 ligandı ve $\text{Cu}(\text{L}_1)_3\text{Na}$ kompleksine ait IR spektrumu sırasıyla Şekil 6.9- Şekil 6.13’de verilmiştir.

6.3.1. UV-VIS Analizleri

Komplekslerin UV spektrumlarında ligandlardan farklı olarak metaldeki d-d geçişlerinden kaynaklanan geçişler ortaya çıkmıştır. Literatürde oktahedral Ni^{+2} kompleksinin üç, Co^{+2} kompleksinin iki, Cu^{+2} kompleksinin ise tek pik vereceği belirtilmektedir /6,9,10/. Ancak kullanılan ligandlardan oluşan pikler diğer pikleri örttüğünden sadece 450 nm’ den sonra ortaya çıkan pikler net olarak izlenebilmiştir. Cu^{+2} kompleksinde 570 nm, Ni^{+2} kompleksinde 530 nm, Co^{+2} kompleksinde 580 nm civarında yeni pikler oluşmuştur. Komplekslerin UV spektrumlarında yeni piklerin oluşumu ile ve pik

maksimumlarındaki kaymalar metalin koordinasyona girdiğini ve kompleksin oluştuğunu doğrulamaktadır.

6.3.2. IR Analizleri

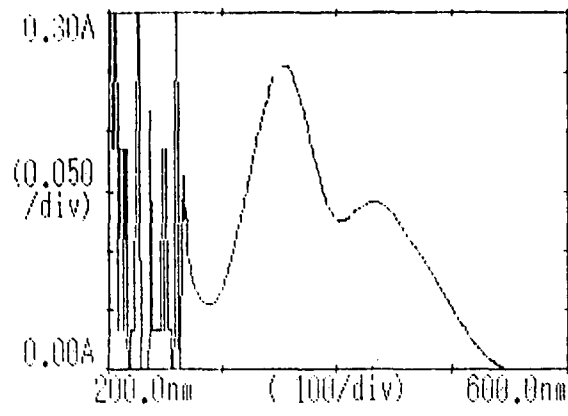
Kompleks spektrumu genel olarak azo ligandların spektrumlarına benzemektedir. Farklı olarak 1420 cm^{-1} civarındaki N=N piki kompleks oluşumunda bir miktar küçülmüştür. Kompleks oluşturmada evvel azot üzerindeki bir çift elektronun halka ile rezonansa girerek oluşturduğu kuvvetli pik metal ile koordinasyona girmesi sonucu hafifçe küçülmüştür /6/. Ayrıca komplekste 3500 cm^{-1} civarında OH pikinin bulunmaması komplekste koordine olmuş suyun bulunmadığını gösterir. 1530 cm^{-1} civarında Ar-NO₂ pikleri boya ve komplekste değişmemiştir. Bu durum NO₂ üzerinden bağlanmanın olmadığını göstermektedir. Azo gruplarının elektron çiftlerini OH bağındaki protona aktararak H bağı oluşturduğu daha önce belirtilmişti. Kompleks oluşumu sırasında N=N bağı üzerindeki elektron çifti proton yerine bu durumda metal atomuna aktarılmaktadır. Bu yüzden N=N titreşimlerinde fazla bir değişim olmamıştır.

Tablo 6.10. Kompleks Bileşiklerin Maksimum Absorbans Dalga Boyu Değerleri (DMF)

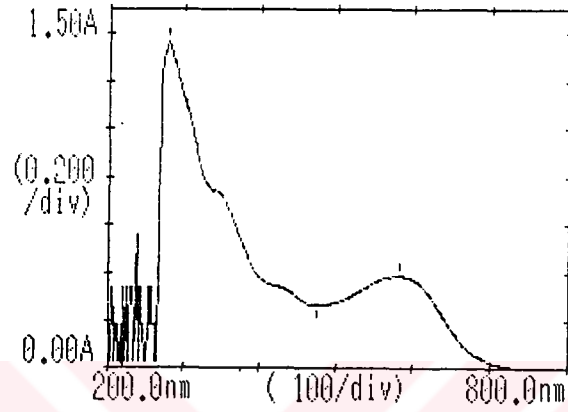
Bileşikler	λ (nm) $n \rightarrow \pi^*$	λ (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	λ (nm) $d \rightarrow d$
Cu(L ₁) ₃ Na	434 (o)	354 (s)	572 (s)
Cu(L ₂) ₃ Na	434 (o)	351 (s)	571 (s)
Cu(L ₃) ₃ Na	434 (o)	343 (s)	569 (s)
Co(L ₁) ₃ Na	430 (o)	350 (o)	583 (s)
Co(L ₂) ₃ Na	432 (s)	352 (s)	585 (o)
Co(L ₃) ₃ Na	432 (o)	352 (o)	585 (o)
Ni(L ₁) ₃ Na	423 (s)	350 (o)	526 (s)
Ni(L ₂) ₃ Na	429 (s)	350 (s)	530 (o)
Ni(L ₃) ₃ Na	413 (s)	347 (s)	530 (o)

Tablo 6.11. Kompleks Bileşiklerin Karakteristik IR Bantları (KBr disk)

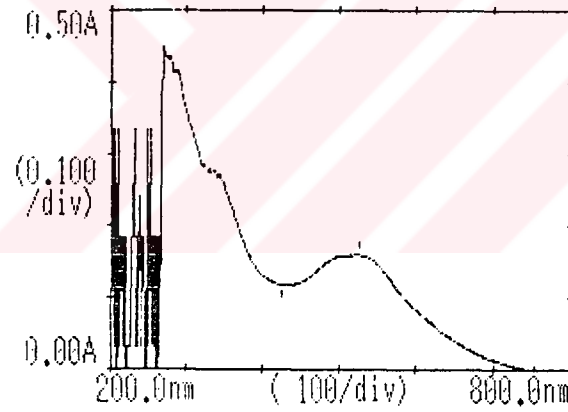
Bileşikler	$[\bar{\nu} (-Cl)]$	$[\bar{\nu} (-NO_2)]$	$[\bar{\nu} (-But)]$	$[\bar{\nu} (-N=N-)]$
Cu(L ₁) ₃ Na	743	1530	2865-2950 (tert)	1418
Cu(L ₂) ₃ Na	743	1530	2870-2930 (sec)	1415
Cu(L ₃) ₃ Na	-	1530	2865-2950 (tert)	1416
Co(L ₁) ₃ Na	743	1530	2865-2950 (tert)	1417
Co(L ₂) ₃ Na	743	1530	2870-2930 (sec)	1436
Co(L ₃) ₃ Na	-	1530	2865-2950 (tert)	1419
Ni(L ₁) ₃ Na	743	1530	2865-2950 (tert)	1416
Ni(L ₂) ₃ Na	743	1530	2870-2930 (sec)	1416
Ni(L ₃) ₃ Na	-	1530	2865-2950 (tert)	1415



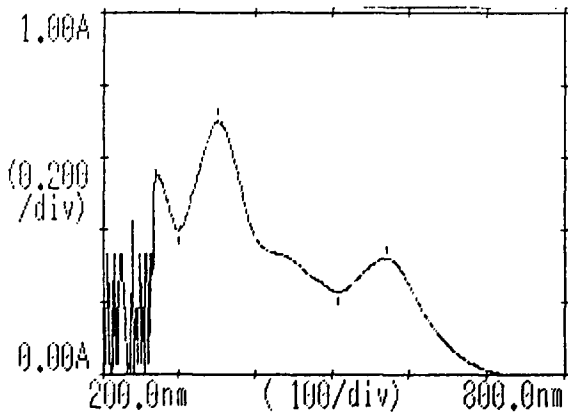
Şekil 6.9. L_1 Ligandı UV-VIS Spektrumu



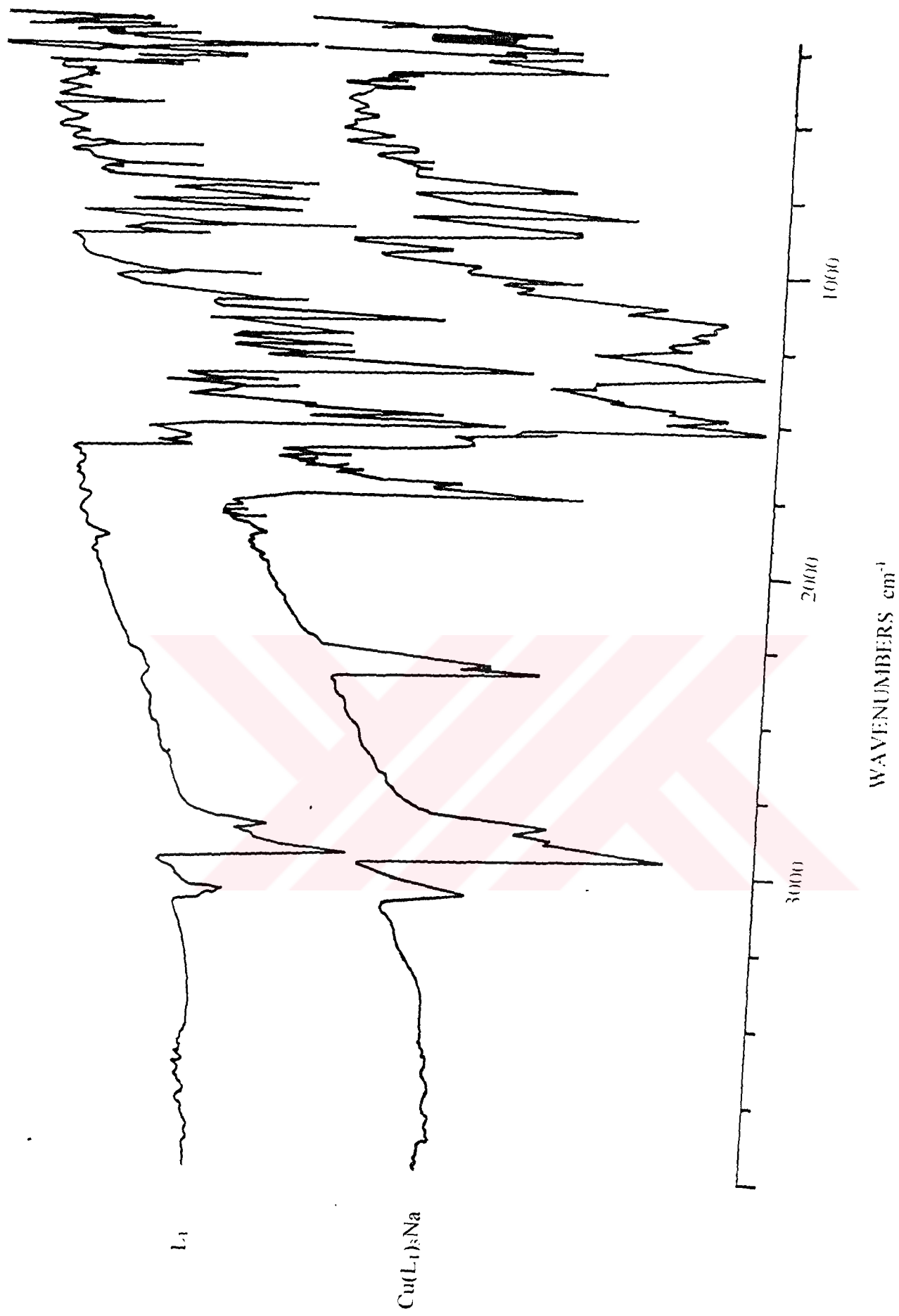
Şekil 6.10. $Co(L_1)_3Na$ Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



Şekil 6.11. $Ni(L_1)_3Na$ Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

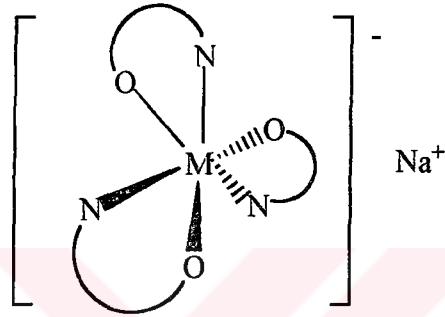


Şekil 6.12. $Cu(L_1)_3Na$ Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

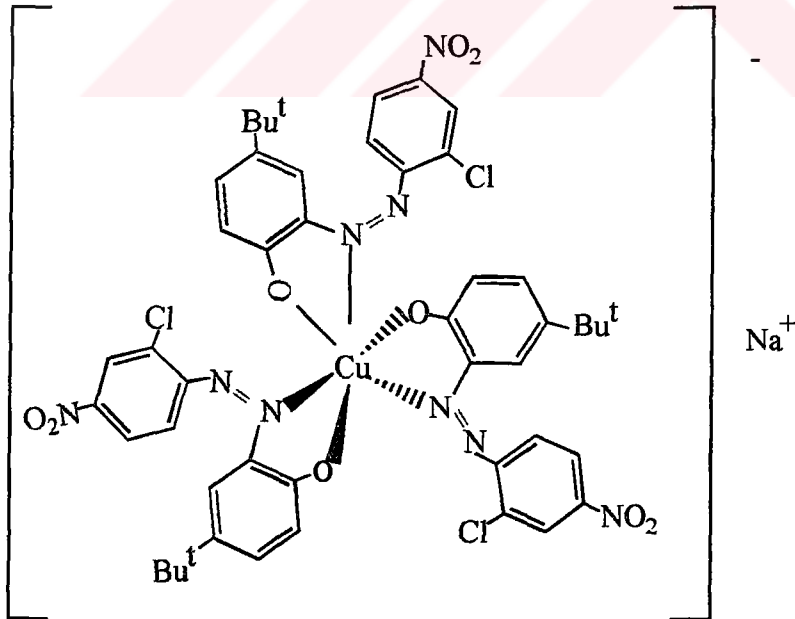


Tüm bu sonuçlara dayanılarak, komplekslerin 1:3 metal/ligand stokiyometrisinde ve oktahedral geometriye sahip oldukları söylenebilir. Komplekslerin önerilen genel yapısı Şekil 6.14’de, $\text{Cu}(\text{L}_1)_3\text{Na}$ kompleksinin yapısı ise Şekil 6.15’de verilmektedir. Yapının değişik izomerleride söz konusu olabilir. Kelat etkisininin getirdiği kararlılık yanında sterik engel nedeniyle ligandlar arası itmeler yapıya değişik izomerler kazandırabilecektir.

Komplekste üç tane $-\text{OH}$ grubundan çıkan birer protona karşılık anyonik kısım -1 yüklü olduğundan tuz oluşturmada 1 tane Na^+ ilave edilmiştir.



Şekil 6.14. $\text{M}(\text{NO}_3)_3\text{Na}$ Komplekslerin Genel Geometrik Yapısı



Şekil 6.15. $\text{Cu}(\text{L}_1)_3\text{Na}$ Kompleksinin Geometrik Yapısı

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak erime noktalarının artışı, küldeki metal oksit renklerinin literatürle uyuşması, IR ve UV spektrumlarındaki değişiklikler, magnetik süsseptibilite (duyarlık), elementel analiz ve Job Metodu sonuçları komplekslerin 1:3 stokiyometrisinde ve oktahedral yapıda olduklarını ancak çok kararlı olmadıklarını göstermektedir. Bu nedenle selülozik ve sentetik elyafın boyanmasında bu haliyle kullanımlarında özellikle yaş haslıklar ve ışık haslıkları bakımından sorunlar çıkabilir. Ancak poliamit ve yün elyafın boyanmasında kullanılabilirliği araştırılmalıdır. Çünkü bu tip elyaf üzerine tutturulmuş azo bileşiğinin üzerinde oluşturulacak kompleks yapıyı daha kararlı kılacaktır.



KAYNAKLAR

- 1- Özkan, R., Boyar Maddeler Ders Notları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 1992
- 2- Başer, İ. ve İnancı, Y., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayın 482/2, İstanbul, 1990
- 3- Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayın no:3176, Fatih Yayın Evi, İstanbul, 1984
- 4- Karakuş, M., “Bazı Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 1996
- 5- Tunalı, N. K., Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185, Ankara, 1993
- 6- Çetintaş, A., “Bazı Azobenzenlerin Geçiş Metalleri İle Komplekslerinin Sentezi ve İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 1990
- 7- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, A., Şeker, R., Özcan, E. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayın No: 34, Konya, 1998
- 8- Kocaokutgen, H., “Bazı Azo Boyarmaddelerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 1989
- 9- Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993
- 10- Gündüz, T., İnrümental Analiz, Üçüncü Baskı, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993

- 11- Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 1972
- 12- Gündüz, T. Koordinasyon Kimyası Ders Kitabı, Bilge Yayıncılık Tercüme ve Dağıtım, A. Ü Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, 1994
- 13- Hiraki, K., "Mordant Blue 31 as a New Fluoremetric Reagent for Aluminum, Gallium, and Scandium", Bulletin of The Chemical Society of Japan, Vol. 45, 789-793, 1972
- 14- Hiraki, K., "Metal Chelates of Aromatic o,o'-Dihydroxyazo Compounds, I., The Fluorescence Properties of the Metal Chelates of o,o'-Dihydroxyazobenzene and Their Use in Fluorometry", Bulletin of The Chemical Society of Japan, Vol. 46, 2438-2443, 1973
- 15- Freeman, H.S. and Sokolowska-Gajda, J., "Photodegradation of CI Orange 60 and CI Acid Green 25 in an Amide Environment", Textile Res. J., 60(4), 221-227, 1990
- 16- Suzuki, M., Kajtar, M., Szejtli, J., Vikmon, M. and Fenyvesi, E., "Induced circular-dichroism spectra of complexes of cyclomalto-oligosaccharides and azo dyes containing naphthalene nuclei", Carbohydr. Res., 223, 71-80, 1992
- 17- Sebe, I. ve Militaru, V., "Synthesis And Application of Some Premetallized Complex Acid Azo Dyestuffs, Revue Roumaine De Chimie", 38 (6), 687-694, 1993
- 18- Fadda, A. A., Etman, A. H., Amer, A. F., Barghout, M., and Mohamed, S. Kh., "Azo Disperse Dyes for Synthetic Fibres. I: 2-Methyl- and 2-Phenylquinazolone Derivatives", J. Chem. Tech. Biotechnol. 61, 343-349, 1994
- 19- Law, K.-Y., Tarnawskyj, I. W. ve Lubberts, P. T., "Azo Pigments and Their Intermediates. A. Spectroscopic Assessment of Metal/Azo Complexes as Negative Charge Control Agents in Color Toners", Journal of Imaging Science And Technology, 38 (1), 81-85, 1994

20- Sokolowska-Gajda, J. Freeman, H.S. and Reife, A. "Synthetic Dyes Based on Environmental Considerations part I: Iron Complexes for Protein and Polyamide Fibers", Res. J. 64 (7), 388-396, 1994

21- Kocaokutgen, H. ve Erdem, E., "Spectral Characterization and Synthesis of Metal Complexes of HMFAN", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., baskıda 1998.

22- Kocaokutgen, H. and Gümrükçüoğlu, İ. E., "Synthesis and Spectral Characterization of Some Novel Azo Dyes Containing Tert-butyl Groups," TR. J. Of Chemisrty. 19 (3), 219-223, 1995

23- Yılmaz, V. T., Şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ. E., Howie, R. A., "Molecular Structure of 2'-Hydroxy-3'-Methoxy-5'-Allyl-4-Methylazobenzene", J. of Chemisrty, 20, 153-158, 1996

24- Kocaokutgen, H., Erdem, E. and Gümrükçüoğlu, İ. E., "The Synthesis of the HMFAN and Its Chromium and Cobalt Complexes and Application of them on Nylon 6 and Wool", The Society of Dyes and Colourists, USA, vol.114, (93-95), 1998

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Denizli’de doğdum. Denizli Atatürk Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümü’nden mezun olduktan sonra 1992 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans öğrenimime başladım ve 1996 yılında mezun oldum. Aynı yıl Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans programına başladım. Şubat 1997 Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Kasım 1997 tarihinden itibaren ve halen Pamukkale Üniversitesi Fen/Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.