



T.C.

RİZE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO GRUBU İÇEREN İKİ OKSİM TÜREVİ LİGAND ve
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU**

Bayram DURAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE, 2011

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZO GRUBU İÇEREN İKİ OKSİM TÜREVİ LİGAND ve
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU

Bayram DURAL

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Kerim SERBEST

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE, 2011

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

AZO GRUBU İÇEREN İKİ OKSİM TÜREVİ LİGAND ve GEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU

Bayram DURAL
YÜKSEK LİSANS

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 / 06 / 2011

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 05 / 07 / 2011


Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kerim SERBEST

Jüri Üyesi : Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Fatih YILMAZ

Enstitü Müdürü: Doç. Dr. Fatih YILMAZ

Rize, 2011

K. Serbest
İ. Değirmencioğlu
F. Yılmaz


ÖNSÖZ

“Yeni azo boya madde ligandlarının, metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu” konulu bu çalışma, Rize Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Tez çalışmalarımız sırasında değerli bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Kerim SERBEST’ e teşekkürlerimizi sunarım.

Bu çalışma sırasında bana her konuda destek olan Arş. Gör. Mustafa EMİRİK, Arş. Gör. Kaan KARAOĞLU, Uzman Türker AKÇAY, Kimyager Firdevs MERT, Kimyager Turan DURAL ve Arş. Gör. Talat BARAN’a ayrıca teşekkür eder ve akademik hayatlarında başarılarının devamını dilerim.

Yüksek Lisans Eğitimimiz boyunca bilgi ve tecrübeleri ile bizi aydınlatan tüm hocalarımıza teşekkür ederim. Ayrıca hiçbir şekilde maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkürler ederim.

Bayram DURAL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
EK ŞELİLLER DİZİNİ	14
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	2
1.1.1.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	2
1.1.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	2
1.1.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	3
1.1.2. Azo Boyarmaddeler.....	3
1.1.2.1. Azo Boyarmaddelerin Genel Özellikleri.....	3
1.1.2.2. Azo Boyarmaddelerin Asit-Baz Özellikleri	4
1.1.2.3. Azo-Hidrazon Tautomerisi.....	5
1.1.2.4. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi.....	6
1.1.2.5. Azoik Boyarmaddeler.....	12
1.1.2.6. Dispers Azo Boyarmaddeler	12
1.1.2.7. Azo Pigment Boyarmaddeleri	14
1.1.2.8. Solvent Boyarmaddeleri	14
1.1.2.9. Nitro ve Nitroso Boyarmaddeleri	14
1.1.2.10. Polimetin Boyarmaddeleri.....	15
1.1.2.11. Arilmetin Boyarmaddeleri.....	15
1.1.2.12. Aza(18) Annulen Boyarmaddeleri	15
1.1.2.13. Kükürt Boyarmaddeleri.....	16
1.1.2.14. Karbonil Boyarmaddeleri	16
1.1.2.15. Metal Kompleksli Azo Boyarmaddeler.....	16
1.1.3. Boyar Maddeler Kumaş Yüzeyine Tutulması.....	20

1.1.4.	Azo Boyarmaddelerle İlgili Yapılan Çalışmalar	21
1.2.	Oksimler	26
1.2.1.	Oksimlerin Özellikleri	27
1.2.2.	Oksimlerin Elde Edilmesi	27
1.2.2.1.	Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonu	27
1.2.2.2.	Nitrosolama reaksiyonu	28
1.2.2.3.	Primer aminlerin yükseltgenmesi	28
1.2.2.4.	Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonu	29
1.2.2.5.	Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	29
1.2.3.	Oksimlerin Kullanım Yerleri	29
1.3.	Schiff Bazları	30
1.3.1.	Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgi	30
1.3.2.	Schiff Bazlarının Sınıflandırılması	30
1.3.3.	Schiff Bazlarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	32
1.3.4.	Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	33
1.3.5.	Schiff Bazları Oluşum Mekanizması	35
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	37
2.1.	Kimyasallar	37
2.2.	Cihazlar	37
2.3.	Deneyler	38
2.3.1.	2-Hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldehit Sentezi, (1)	38
2.3.2.	2-Hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksim sentezi, H_2L^1 , (2)	38
2.3.3.	2-Hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksim, H_2L^1 'nin Metal Komplekslerinin Sentezi	39
2.3.3.1.	$[Mn(HL^1)_2]$, (2a) kompleksinin sentezi	39
2.3.3.2.	$[Fe(HL^1)_2]Cl$, (2b) kompleksinin sentezi	39
2.3.3.3.	$[Co(HL^1)_2]$, (2c) kompleksinin sentezi	40
2.3.3.4.	$[Ni(HL^1)_2]$, (2d) kompleksinin sentezi	40
2.3.3.5.	$[Cu(HL^1)_2]$, (2e) kompleksinin sentezi	41
2.3.3.6.	$[Zn(HL^1)_2]$, (2f) kompleksinin sentezi	41
2.3.4.	2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldehit sentezi, (3)	42
2.3.4.1.	2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldoksim Sentezi H_2L^2 , (4)	42
2.3.5.	2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldoksim, H_2L^2 'nin metal komplekslerinin sentezi	43

2.3.5.1. [Mn(HL ²) ₂], (4a) kompleksinin sentezi.....	43
2.3.5.2. [Fe(HL ²) ₂ Cl], (4b) kompleksinin sentezi	43
2.3.5.3. [Co(HL ²) ₂], (4c) kompleksinin sentezi.....	43
2.3.5.4. [Ni(HL ²) ₂], (4d) kompleksinin sentez	44
2.3.5.5. [Cu(HL ²) ₂], (4e) kompleksinin sentez.....	44
2.3.5.6. [Zn(HL ²) ₂], (4f) kompleksinin sentez	45
2.3.6. Teorik Hesaplamalar	45
3. BULGULAR	47
3.1. Deneysel Çalışma.....	47
3.2. Teorik Çalışma	61
4. ÖNERİLER	78
EK ŞEKİLLER DİZİNİ.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	127

ÖZET

Bu çalışmanın ilk adımında 2-hidroksi-5-[(E)-fenildiazol]benzaldehit ve 2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldehit bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. Sonra bu başlangıç maddeleri kullanılarak azo boya türevi iki farklı oksim ligandı sentezlendi. Daha sonra bu ligandların Fe(III), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri elde edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, kütle spektroskopisi, Uv-vis, molar iletkenlik, manyetik moment ve ICP teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Azo boya, Oksim, Schiff bazı, Geçiş metal kompleksi.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TWO AZO DYES DERIVATIVES OXIME LIGANDS AND THEIR METAL COMPLEXES

In this work, two oxime ligands derived from azo dyes were synthesized by using 2-hydroxy-5-[(E)-phenyldiazenyl]benzaldehyde and 2-hydroxy-5-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl] benzaldehyde as a starting material, respectively. Then complexes of the ligands were synthesized by Zn(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) perchlorate salts and Fe(III) chloride salt. The structures of synthesized compounds were determined by IR, ¹H NMR, electrospray ionisation mass spectra, UV-Vis spectroscopic, molar conductivities, magnetic susceptibility and ICP techniques.

Key Words: Azo dyes, Oxime, Schiff base, Transition Metal Complexes.

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
μ_{eff}	: Manyetik moment
Λ	: Molar iletkenlik
λ_{max}	: Maksimum soğurum dalga boyu
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DMF	: N,N-dimetil-formamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
ELF	: Elektron Lokalizasyon Fonksiyonu
GM	: Global Minimum
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
IR	: Infrared Spektroskopisi
LC	: Sıvı Kromatografisi
LM	: Lokal Minimum
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
MSMS	: Tandem Kütle Spektrometrisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
ppm	: Milyonda kısım
TD-DFT	: Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
UFF	: Üniwersal Kuvvet Alanı
UV	: Ultraviyole Görünür Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Azo-hidrazon tautomerisi.....	4
Şekil 2. Azo-hidrazo tautomerisi	5
Şekil 3. Keto-hidrazon, keto-azo, azo-enol, keto-azo tautomerisi.....	6
Şekil 4. Aminlerin nitro bileşiklerine katılması	10
Şekil 5. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi.....	10
Şekil 6. Aminlerin oksidasyonu.....	11
Şekil 7. Anyonik azo boyarmadde.....	11
Şekil 8. Katyonik azo boyar madde.....	12
Şekil 9. .Dispersol Fast Scarlet.....	13
Şekil 10. Dispers Yellow	13
Şekil 11. Karbonil grubu boyar maddelerin genel gösterimi.....	16
Şekil 12. Bazı donör atomlu azo boyar maddeler.....	17
Şekil 13. Alizarin-krom kompleksi	18
Şekil 14. İç kompleksler	19
Şekil 15. Dış kompleksler.....	20
Şekil 16. James ve Hockess'in sentezlediği iki kuaterner amonyum grubu içeren disazo katyonik boya	21
Şekil 17. Stingelin ve Reinach'ın sentezlediği katyonik azo boyarmadde.....	22
Şekil 18. Gorgani ve Taylor'un sentezlediği reaktif azo boya sentezi	23
Şekil 19. Szurdoki ve arkadaşlarının kullandıkları azo boyası.....	23
Şekil 20. Szurdoki ve arkadaşlarının sentezlediği azo boyasının ağır metal iyonları ile etkileşimi.	24
Şekil 21. Hazırlanan kompakt diskin katmanları.....	24
Şekil 22. Geng ve arkadaşlarının sentezlediği azo boyar madde	25
Şekil 23. Rezvani ve arkadaşlarının sentezledikleri bakır azo boya kompleksi.	25
Şekil 24. Rezvani ve arkadaşları tarafından sentezlenen bakır komplekslerinin DSC termogramları	26
Şekil 25. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyon mekanizması	28
Şekil 26. Nitrosolama reaksiyonu.....	28
Şekil 27. Pirimer aminlerin yükseltgenmesi	28
Şekil 28. Ketilaminlerin hidroksilamin ile reaksiyonları.....	29
Şekil 29. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	29
Şekil 30. Amino asitlerden meydana gelen iminler.....	31

Şekil 31. Aldehit ve ya keton(I) ile primer bir aminden (II), anilinden (III), hidroksil aminden (IV) ve hidrazinden (V) meydana gelen iminler.....	31
Şekil 32. Substitue aromatik aminlerden türeyen Schiff bazları	32
Şekil 33. Diaminlerden türeyen Schiff bazları	32
Şekil 34. Schiff bazlarının polarizasyonu.....	32
Şekil 35. Formaldehitten türeyen iminler	33
Şekil 36. Çift bağa katılma sonucu β -amino ketonlar	34
Şekil 37. α -Hidroksi imin	34
Şekil 38. Aldehitin aşırısı ve amin ile Schiff bazı oluşumu	34
Şekil 39. Aldehitin, aşırı amin ile reaksiyonu	35
Şekil 40. Asit katalizörlünde yapılan Schiff bazı sentezi	35
Şekil 41. 2-Hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazil] benzaldehit'in sentez reaksiyonu, (1).	38
Şekil 42. H_2L^1 (2)'nin sentez reaksiyonu.	39
Şekil 43. $[Mn(HL^1)_2]$, (2a)'nin sentez reaksiyonu.....	39
Şekil 44. $[Fe(HL^1)_2]Cl$, (2b)'nin sentez reaksiyonu.	40
Şekil 45. $[Co(H_2L^1)_2]$, (2c) sentez reaksiyonu.....	40
Şekil 46. $[Ni(HL^1)_2]$, (2d)'nin sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 47. $[Cu(HL^1)_2]$, (2e) sentez reaksiyon	41
Şekil 48. $[Zn(HL^1)_2]$, (2f)'nin sentez reaksiyonu.	41
Şekil 49. 2-Hydroxy-5-[(E)-phenyldiazonyl]benzaldehyde'in sentez reaksiyonu (3).....	42
Şekil 50. H_2L^2 , (4)'ün sentez reaksiyonu.	42
Şekil 51. $[Mn(H_1L^2)_2]$, (4a)'nin sentez reaksiyonu	43
Şekil 52. $[Fe(HL^2)_2]Cl$, (4b)'nin sentez reaksiyonu.....	43
Şekil 53. $[Co(HL^2)_2]$, (4c)'nin sentez reaksiyonu.....	44
Şekil 54. $[Ni(HL^2)_2]$, (4d)'nin sentez reaksiyonu	44
Şekil 55. $[Cu(HL^2)_2]$, (4e)'nin sentez reaksiyonu.....	45
Şekil 56. $[Zn(HL^2)_2]$, (4f)'nin sentez reaksiyonu	45
Şekil 57. Lokal ve global minimumlar	46
Şekil 58. (1)'in kütle spektrumunda (LC MS MS) gözlenen şematik fragmentasyon.....	55
Şekil 59. $H_2L^1(2)$ 'in kütle spektrumunda (LC MS MS) gözlenen şematik fragmentasyon	56
Şekil 60. (3)'ün kütle (LC MS MS) spektrumunda gözlenen şematik fragmentasyon	57
Şekil 61. (4)'ün kütle (LC MS MS) spektrumunda gözlenen şematik fragmentasyon	58
Şekil 62. (4d) 'nin kütle spektrumunda (LC MS MS) gözlenen şematik fragmentasyon. ..	59
Şekil 63. (4f)'nin kütle spektrumunda (LC MS MS) gözlenen şematik fragmentasyon.....	60
Şekil 64. Salisil aldehit molekülünün yapısı ve atomların gösterim numaraları	61

Şekil 65. Salisilaldehit molekülünün optimize yapısı ve moleküler orbitalleri	61
Şekil 66. Nitro anilin türevi diazo bileşiğinin LUMO orbital görüntüsü	63
Şekil 67. Salisil aldehit molekülünün görsel Fukui Fonksiyonu sonucu.....	63
Şekil 68. Diazo bileşiğinin görsel Fukui Fonksiyonu sonucu	64
Şekil 69. H_2L^1 (2) ligandının optimize geometrisi.	64
Şekil 70. H_2L^1 , (2)'nin deneysel ve TD-DFT hesaplamaları sonucu elde edilen UV-vis spektrumları.....	66
Şekil 71. H_2L^1 , (2)'nin moleküler orbitalleri.....	67
Şekil 72. H_2L^1 , (2)'nin görsel ELF fonksiyonu	69
Şekil 73. H_2L^1 , (2)'nin deneysel ve teorik IR spektrumları.....	70
Şekil 74. H_2L^1 ligandında (2) muhtemel tautomerleşmeler.....	75
Şekil 75. H_2L^2 ligandında (4) muhtemel tautomerleşmeler.....	75

EK ŞELİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Ek Şekil 1. (1)'in IR spektrumu	85
Ek Şekil 2. H ₂ L ¹ , (2) ligandının IR spektrumu.....	86
Ek Şekil 3. [Mn(HL ¹) ₂], (2a) kompleksinin IR spektrumu.....	87
Ek Şekil 4. [Fe(HL ¹) ₂]Cl, (2b) kompleksinin IR spektrumu	88
Ek Şekil 5. [Co(HL ¹) ₂], (2c) kompleksinin IR spektrumu	89
Ek Şekil 6. [Ni(HL ¹) ₂], (2d) kompleksinin IR spektrumu	90
Ek Şekil 7. [Cu(HL ¹) ₂], (2e) kompleksinin IR spektrumu.....	91
Ek Şekil 8. [Zn(HL ¹) ₂], (2f) kompleksinin IR spektrumu	92
Ek Şekil 9. (3) Ligandının IR spektrumu	93
Ek Şekil 10. (4) ligandının IR spektrumu.....	94
Ek Şekil 11. [Co(HL ²) ₂], (4a) kompleksinin IR spektrumu	95
Ek Şekil 12. [Fe(HL ²) ₂]Cl, (4b) kompleksinin IR spektrumu	96
Ek Şekil 13. [Co(HL ²) ₂], (4c) kompleksinin IR spektrumu	97
Ek Şekil 14. [Ni(HL ²) ₂], (4d) kompleksinin IR spektrumu.....	98
Ek Şekil 15. [Cu(HL ²) ₂], (4e) kompleksinin IR spektrumu.....	99
Ek Şekil 16. [Zn(HL ²) ₂], (4f) kompleksinin IR spektrumu	100
Ek Şekil 17. (1)'in NMR spektrumu	101
Ek Şekil 18. H ₂ L ¹ (2) ligandının NMR spektrumu	102
Ek Şekil 19. [Ni(HL ¹) ₂], (2d) kompleksinin NMR spektrumu	103
Ek Şekil 20. (3)'ün NMR spektrumu.....	104
Ek Şekil 21. H ₂ L ² , (4) ligandının NMR spektrumu.....	105
Ek Şekil 22. H ₂ L ¹ , (2) ligandı komplekslerinin UV spektrumu(190-1100 cm ⁻¹).....	106
Ek Şekil 23. H ₂ L ¹ , (2) ligandı komplekslerinin UV spektrumu(450-900 cm ⁻¹).....	107
Ek Şekil 24. H ₂ L ² , (4) ligandı komplekslerinin UV spektrumu(190-1100 cm ⁻¹).....	108
Ek Şekil 25. H ₂ L ² , (4) ligandı komplekslerinin UV spektrumu(450-1100 cm ⁻¹).....	109
Ek Şekil 26. (1) ligandının kütle spektrumu(MS-MS)	110
Ek Şekil 27. H ₂ L ¹ , (2) ligandının kütle spektrumu(MS-MS)	111
Ek Şekil 28. [Mn(HL ¹) ₂], (2a) kompleksinin kütle spektrumu.	112
Ek Şekil 29. [Fe(HL ¹) ₂]Cl, (2b) kompleksinin kütle spektrumu.....	113
Ek Şekil 30. [Co(HL ¹) ₂], (2c) kompleksinin kütle spektrumu	114
Ek Şekil 31. [Cu(HL ¹) ₂], (2e) kompleksinin kütle spektrumu	115

Ek Şekil 32. [Zn(HL ¹) ₂], (2f) kompleksinin kütle spektrumu	116
EkŞekil 33. (3)'ün kütle spektrumu.....	117
Ek Şekil 34. (3) ligandının kütle spektrumu(MS-MS)	118
Ek Şekil 35. H ₂ L ² , (4) ligandının kütle spektrumu.....	119
Ek Şekil 36. H ₂ L ² , (4) ligandının kütle spektrumu(MS-MS)	120
Ek Şekil 37. [Mn(HL ²) ₂], (4a) kompleksinin kütle spektrumu	121
Ek Şekil 38. [Fe(HL ²) ₂ Cl], (4b) kompleksinin kütle spektrumu.....	122
EkŞekil 39. [Ni(HL ²) ₂], (4d) kompleksinin kütle spektrumu (MS-MS).....	123
Ek Şekil 40. [Ni(HL ²) ₂], (4d) kompleksinin kütle spektrumu	124
Ek Şekil 41. [Cu(HL ²) ₂], (4e) kompleksinin kütle spektrumu.....	125
EkŞekil 42. [Zn(HL ²) ₂], (4f) kompleksinin kütle spektrumu (MS-MS).....	126

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. 1 ve 2 numaralı bileşiklerin ^1H NMR spektral verileri (ppm).....	47
Tablo 2. 3 ve 4 numaralı bileşiklerin ^1H NMR spektral verileri (ppm).....	48
Tablo 3. $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$, (2d)'nin ^1H NMR spektral verileri (ppm).	48
Tablo 4. Azo boyar ligantları ve komplekslerinin elektronik geçişleri	49
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm^{-1}).....	51
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel özellikleri.....	53
Tablo 7. Salisilaldehit molekülünün HOMO orbitaline atomların katkıları.....	62
Tablo 8. Salisilaldehit molekülünün Mulliken ve Lowdin elektronik yoğunlukları	62
Tablo 9. H_2L^1 , (2)'nin Mulliken ve Lowdin elektronik yoğunlukları	65
Tablo 10. H_2L^1 , (2)'ye ait elektronik geçişlere orbital katkıları.....	68

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bir tekstil malzemesinin kalıcı olarak renklendirilmesine boyama, renklendiren maddelere ise boyarmadde denilir.

Herhangi bir tekstil materyali renklendirildiğinde, boyarmadde ile kimyasal olarak etkileşip; kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle renksizleştirilemez. Boyalar ise, özellikle anorganik pigmentlerin kuruyan yağlar veya uçucu çözücüler içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanır. Bu karışımların bir yüzeye sürülmesi durumunda kuruyan yağların kuruması veya uçucu çözücülerin buharlaşıp uçmasıyla, yüzey oldukça kalın bir tabaka ile kaplanıp boya ile kimyasal olarak etkileşmez. İşte bu temel özellikleriyle boyarmaddeler boyalardan ayrılmaktadır [1].

1856 yılı boyalar için bir dönüm noktasıdır. William Henry Perkin, ilk sentetik boya olan leylak rengini (mouvein) üretmiş ve bir yıl sonra ticari boya üretimine başlamıştır. Perkin'in bu keşfi birçok İngiliz ve Alman kimyagerlerin bu alana yönelmesine ve sentetik organik kimya endüstrisinin doğmasına neden olmuştur. Grabe ve Lieberman 1868 yılında kökboyanın temel boyarmaddesi olan alizarini sentezlemiştir. Indigo, Adolph von Bayer tarafından 1880'de; ilk azo boyarmadde olan Bismark kahverengisi ise Martius tarafından 1862'de üretilmiştir [2].

Azo bileşiklerinin DNA, RNA ve protein sentezi, azot fiksasyonu, kanser oluşumu gibi birçok mekanizmayı inhibe ettiği bilinmektedir [3].

Azo boyar madde kompleksleri kromofor grupların önemli bir sınıfını oluşturur [4]. Tekstil, gıda, sağlık, elektronik ve boya sanayisinde birçok pratik uygulamada kullanılırlar [5, 6]. Kromofor ligantlarının bazıları şelat indikatörü olarak, metal analizinde kullanılır [7, 8].

Azo bileşiklerinin uygun termal özelliklere ve absorpsiyon bantlarına sahip olmasından dolayı optik kaydetme özellikleri son derece yüksektir [9-12]. Bu özelliği sayesinde azo boya metal kompleksleri DVD-R 'ların kaydedici katmanında kullanılır [13].

Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir.

1.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

1.1.1.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü 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 edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

Suda Çözünen Boyarmaddeler

- Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler
- Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler
- Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Suda çözünmeyen Boyarmaddeler

- Substratta Çözünen Boyarmaddeler
- Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler
- Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler
- Polikondensasyon Boyarmaddeleri
- Elyaf içinde Oluşturulan Boyarmaddeler
- Pigmentler

1.1.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyanabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırırlar.

- Bazik Boyarmaddeler
- Asid Boyarmaddeler
- Direkt Boyarmaddeler
- Mordan Boyarmaddeler
- Reaktif Boyarmaddeler
- Küpe Boyarmaddeleri
- İnkişaf Boyarmaddeleri
- Metal-Kompleks Boyarmaddeler
- Dispersiyon Boyarmaddeleri

1.1.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıdaki boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir. Buna göre;

- Azo Boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo Boyarmaddeleri
- Polimetin Boyarmaddeleri
- Arilmetin Boyarmaddeleri
- Aza(18) annulen Boyarmaddeleri
- Karbonil Boyarmaddeleri
- Kükürt Boyarmaddeleri

1.1.2. Azo Boyarmaddeler

1.1.2.1. Azo Boyarmaddelerin Genel Özellikleri

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

Azo boyarmaddeleri, azot atomları arasındaki çift bağ ve azot atomu üzerindeki elektron çiftleri nedeniyle geometrik izomeri göstererek cis- ve trans- izomerlerine sahip olurlar.

Azo bileşiklerindeki azot atomları genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir [14].

Birçok azo bileşiğinde temel kromojen yapı azobenzendir. Süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasındaki fenilazo grubunun süstitüent etkisi, süstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem

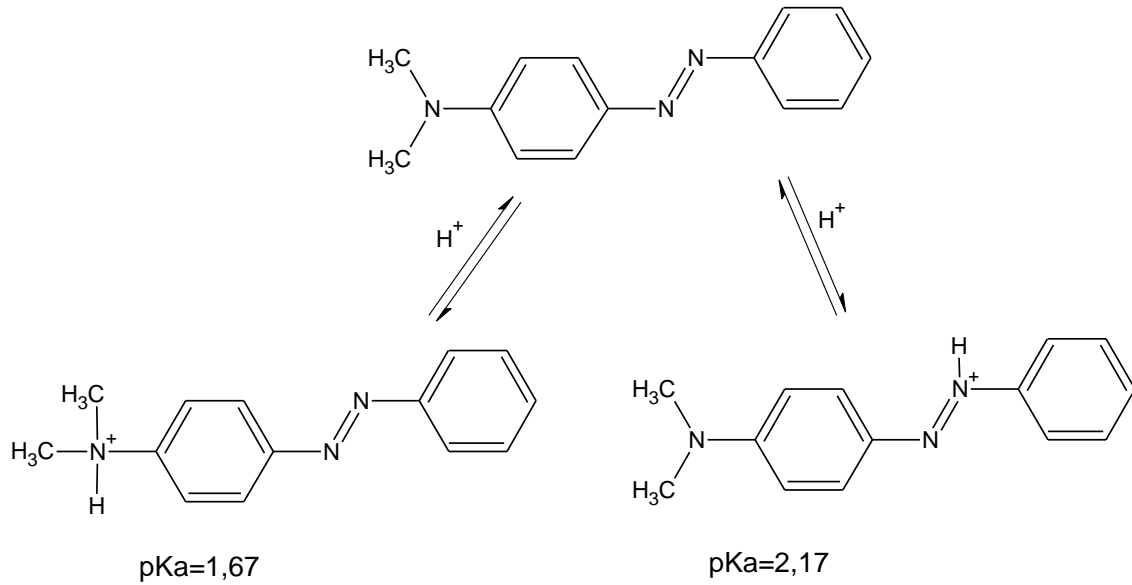
indüktif hem de mezomerik etkiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir [15].

1.1.2.2. Azo Boyarmaddelerin Asit-Baz Özellikleri

Azo bileşiklerinin konjuge asit-baz özelliği renkte değişmeye neden olduğundan elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur, ancak bu renk değişimi pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır.

Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını, konjuge asidinin daha batokromik olduğunu, pKa değerinin -2,93 (%20 etanol + su + sülfürik asit içinde) olduğunu belirtmektedir [16].

Azo grubu üzerinde protonlama $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimumunu daha uzun dalga boyuna kaydırmaktadır.



Şekil 1. Azo boyar maddelerin asit baz özelliği

Aminoazobenzenler hem azo grubunun azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-dimetilamino benzenin iki konjuge asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir [17].

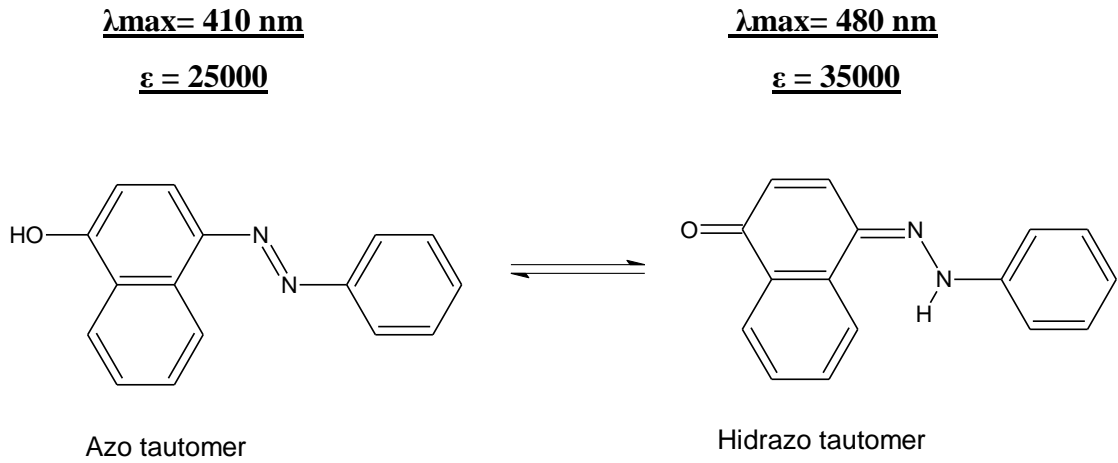
Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği -OH grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

o-Hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir [18]. Bu sebeple o-hidroksiazo bileşikleri p-izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Hidroksi grubunun kolay iyonlaşması

istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren o- hidroksiazo bileşikleri tercih edilir.

1.1.2.3. Azo-Hidrazon Tautomerisi

o-, p-hidroksi azo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-fenilazo-1- naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve ϵ değerleri aşağıda verilmiştir [18].



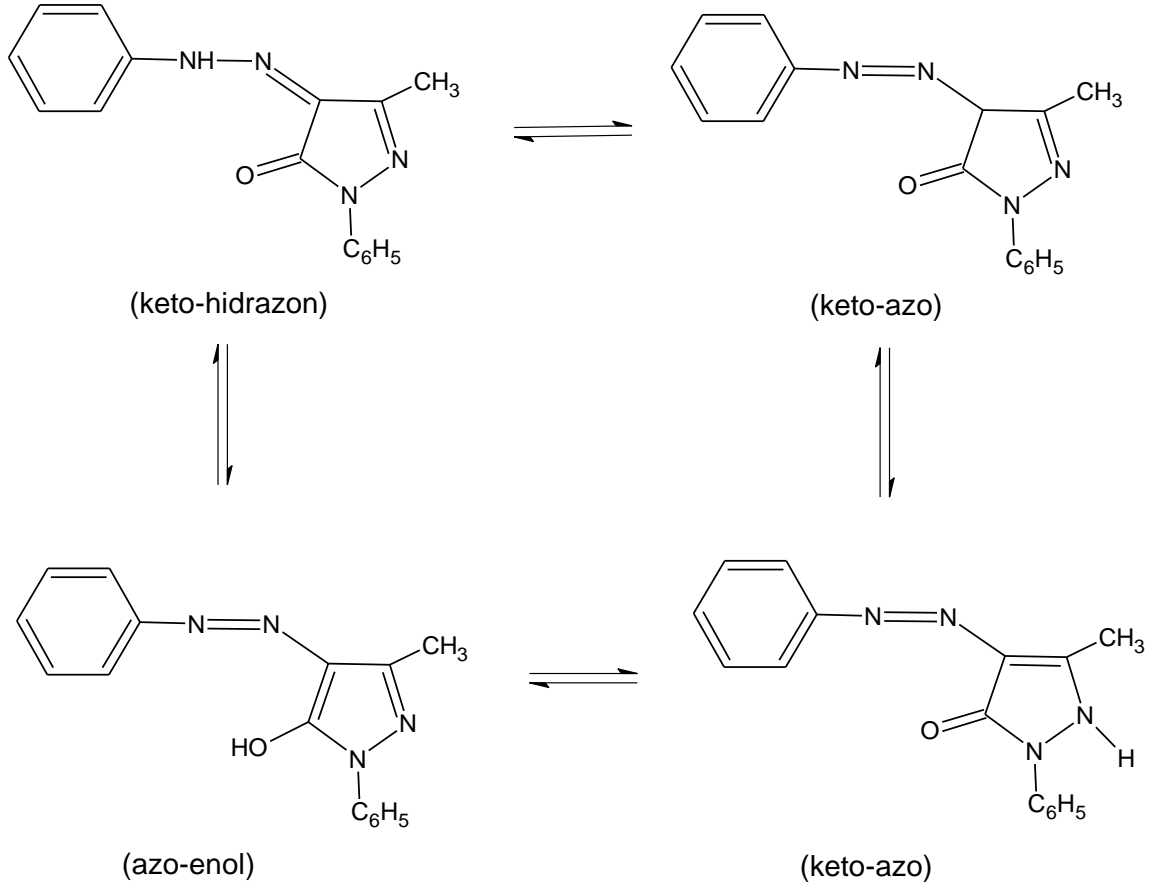
Şekil 2. Azo-hidrazo tautomerisi

Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazo naftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir [19].

Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH'a, elektronik ve sterik etkiye, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir [20].

Azo-hidrazon dengesine ilişkin yoğun çalışmalar sürmektedir. Son yıllardaki tautomerik denge çalışmalarında Raman, IR, ^1H , ^{15}N ve ^{13}C -NMR ve X-ışınları teknikleri de kullanılmaktadır.

Enol tipinde kenetlenme bileşenleri olan pirazolon, piridon, kinolin, kumarin ve naftakinon türevlerinden elde edilen azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerleşmesi göstermektedir. Diazolan anilinin fenilmetilpirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu bilinmektedir [21,22].



Şekil 3.Keto-hidrazon, keto-azo, azo-enol, keto-azo tautomerisi

1.1.2.4. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi

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

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

- Kenetleme Reaksiyonu
- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması

- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklere yapılan sentez yöntemleri:

- Korunmuş amino gruplarının açılması
- Amino azo bileşiklerinin açılması
- Fenolik hidroksi gruplarının açılması ve alkillenmesi
- Metal-kompleks oluşturulması

Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetleme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlemesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur.

a- Azo Kenetlemesi

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetleme reaksiyonuna azo kenetlemesi denir. Bu reaksiyon aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile -OH, -NH₂, -NH(R) gibi bir sübstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşeninin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur. Yukarıdaki tanımlamaya göre sentez diazonlandırma ve kenetleme olmak üzere iki aşamada gerçekleşir [23].

i) Diazonlandırma Reaksiyon

Diazonlandırma başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Bir primer aromatik aminin sulu çözeltisi 0–5°C’ de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyumiyonuna dönüşür. Tepkime için mineral asidin 2–2,5 katı kullanılması gerekir. Bu tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengesinin bir sonucudur. (Ar: Aril, X: Cl, Br, NO₃, HSO₄)



Zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolanlandırılmasında yukarıdaki denklemin gösterildiği miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla asit ilavesi amin-amonyum dengesini reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller. Çok zayıf bazik aminlerde diazolanlandırmada sülfürik asit kullanılır. Burada diazolanlandırma maddesi kolayca meydana gelen nitrozilsülfürik asittir (HSO₄NO) [24].

Diazolanlandırma reaksiyonlarında kullanılan aromatik primer aminler:

- Anilin ve sübstitüe anilin bileşikleri
- Naftilamin ve naftilamin-sülfon asitleri

- Diaminler

Primer aromatik aminlerin sentetik önemi oldukça fazladır. Çünkü diazonyum grubu $-N=N-$ diğer birçok fonksiyonel grubun yerine geçebilir [25].

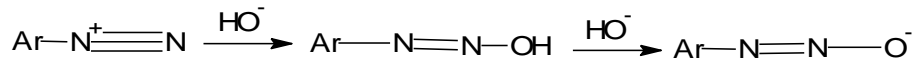
ii) Kenetleme Reaksiyonu

Bütün azo boyarmaddelerinin diazo bileşiği ve bir kenetleme bileşeninden azo kenetlemesi reaksiyonu ile meydana gelir. Dizolandırma sırasında oluşan diazonyum tuzları bir elektrofilik sübstitüent olarak hareket eder. Kenetleme bileşeni ise bir nükleofil substrattır.

Diazyonyum iyonları oldukça elektrofilik reaktifler olduklarından ancak $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$ vb gibi elektron donör sübstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetleme bileşeni olarak kullanılırlar [24].

Azo kenetlenmesinde yalnız diazo bileşiğinin değil, kenetleme bileşeninde durumu hesaba katılmalıdır. Reaksiyon sırasında diazonyum tuzu diazonyum iyonu halinde; kenetleme bileşenleri ise fenolat anyonu, enolat anyonu ve serbest amin şeklinde olmalıdır. Yani diazonyum katyonunun pozitif yükünü ve kenetleme bileşenin de negatif yükünü artıran herhangi bir etken kenetleme reaksiyonunu kolaylaştırır. Burada bazikliği arttırmakla nükleofil substratların aktivitesini artırır. Örneğin, fenollerde fenolat anyonunun reaktifliği fenolden daha yüksektir. Aminlerde ise serbest amin halinde iken aktiflik amonyum katyonundan daha yüksektir [23]. 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 [24].

Kuvvetli bazik ortamlarda ise diazonyumdan diazotat anyonu meydana gelir. Optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur. Kuvvetli bazik ortamda reaksiyon geriye döner.



Diazohidroksit

Diazotat iyonu

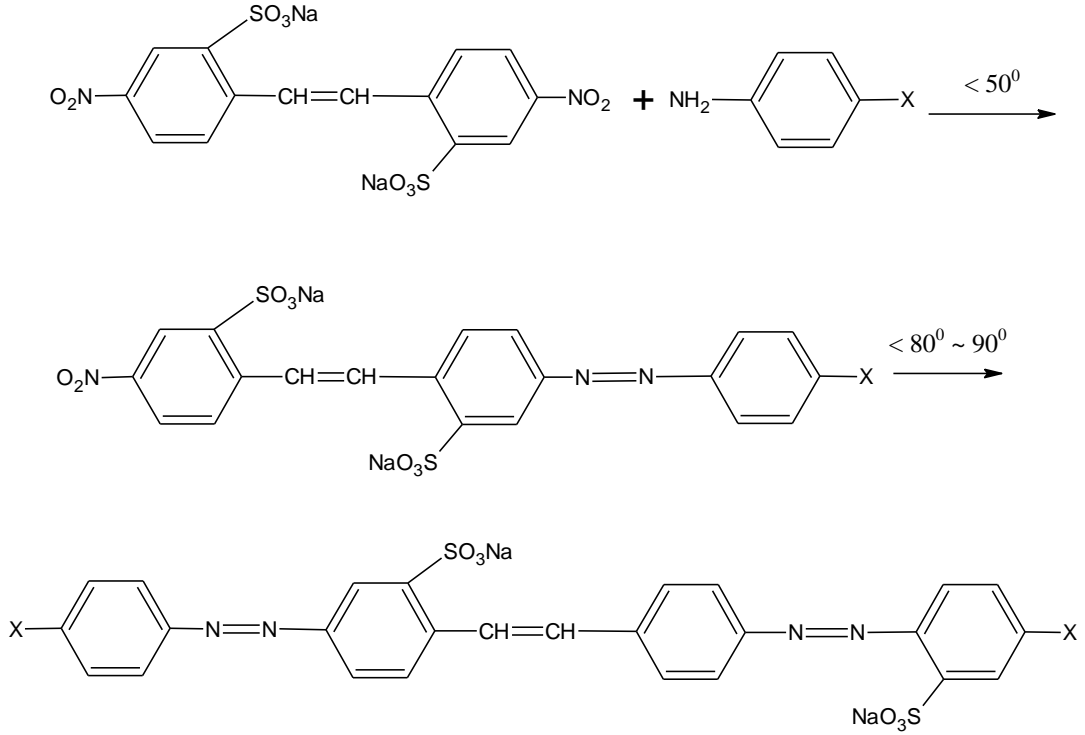
Reaksiyon kenetleme bileşeninin para yerinden meydana gelir. Çünkü sübstitüentler *o*- ve *p*- yerine yönelen gruplardır. Molekülde para yeri işgal edilmiş ise kenetleme orto yerinde olur.

Boyarmaddelerin elde edilmesinde kullanılan kenetleme bileşenlerini aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz;

- Aminler, daiminler ve türevleri
- Naftilamin ve naftilamin-sülfonik asitleri
- Fenoller ve naftoller
- Naftol-sülfonik asitleri
- Aminofenoller, amino-fenol sülfonik asitleri, aminonaftol-sülfonik asitler
- Heterosiklik kenetleme bileşenleri

b- Aminlere Nitro Bileşiklerinin Katılması

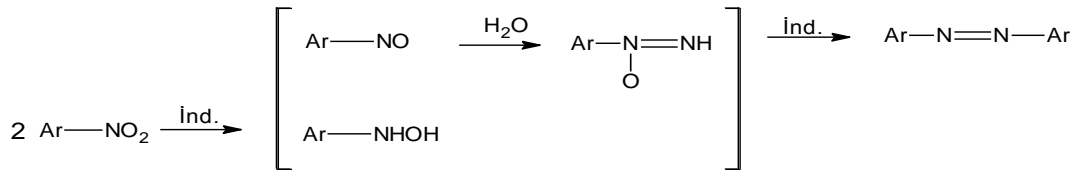
Azo bileşiklerinin ikinci elde edilme yöntemidir. Reaksiyonda aminlerin fazlası alınır. Çünkü reaksiyon sırasında aminlerin bir kısmı simetrik azo bileşiklerine ($R_1-N=NR_1$) dönüşebilir. Bazı reaksiyonlarda azoksi bileşiklerinin de oluştuğu gözlenmiştir. Reaksiyon amin ve nitro bileşiklerinin sulu NaOH çözeltisi içinde 40–120°C arasında bir saat ısıtılması ile meydana gelir. Aromatik aminlerle yapılan reaksiyonlarda elektron veren sübstitüentler kondensasyonu hızlandırırken, elektron alanlar yavaşlatır. 4,4-dinitro-stilben-2,2-disülfonik asit ve aromatik aminle oluşan kondensasyon ürünü tekrar bir aromatik aminle reaksiyon verebilir. Böylece monoazo ve disazo boyarmaddeleri sentezlenebilir. Bu yöntemle pamuk boyamasında kullanılan substantif (direkt) boyarmaddeler elde edilebilir [25].



Şekil 4. Aminlerin nitro bileşiklerine katılması

c - Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde önce ara ürün olarak nitrosa ve hidroksilamin 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. Çünkü iki ayrı nitro bileşiği alınırsa çeşitli kombinasyonlar ortaya çıkar. İndirgen maddelerden en önemlisi glikozdur. Ayrıca alkoller, hidrazin, Zn ve Fe de kullanılmaktadır.

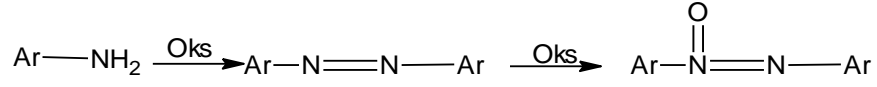


Şekil 5. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi

d- Amino Bileşiklerinin Oksidasyonu

Primer aromatik aminler uygun oksidasyon maddeleri ile simetrik azo bileşiklerini verirler. Bazı durumlarda azo basamağından sonrada oksidasyon devam ettiğinde azoksi bileşikli karışımlar oluşabilir. En uygun oksidasyon maddesi hipoklorittir. Ayrıca, peroksit

bileşikleri, sodyum perborat, kromik asit de kullanılabilir. Bu yöntemle Thiazol serisinden önemli boyarmaddeler elde edilir.



Şekil 6. Aminlerin oksidasyonu

e- Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

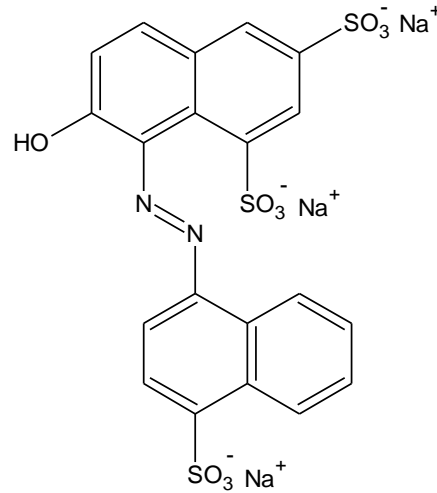
Molekülündeki azo grubu sayısına göre azo boyarmaddelerinin sınıflandırılması;

- Monoazo Boyarmaddeleri
- Disazo Boyarmaddeleri
- Tetrakisazo boyarmaddeleri'dir [23].

Uygulama alanına göre azo boyarmaddelerinin sınıflandırılması;

f- Anyonik Azo Boyarmaddeler

Molekülüne bağlı olarak bir anyonik grup taşıyan tüm boyarmaddelere anyonik boyarmaddeler adı verilir. Çok sayıda boyarmadde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo, antrokinon, trifenilmetan ve nitro gruplarına rastlanır [24]. Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil substitüent sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği nedeniyle dissosie olur ve asidik ortam meydana getirir.



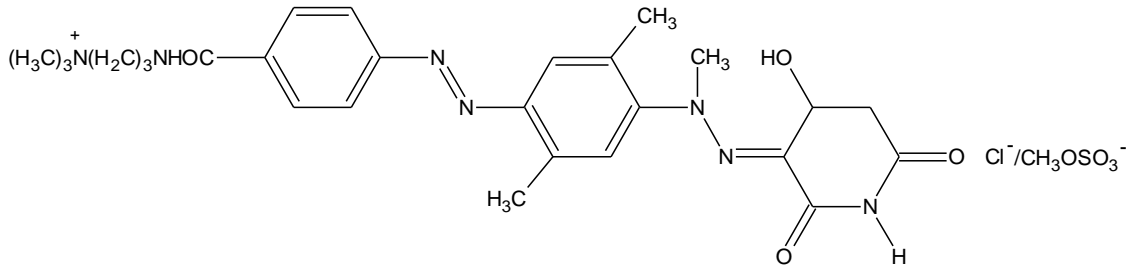
Şekil 7. Anyonik azo boyarmadde

Azo grubu içeren anyonik yapıdaki boyarmaddeler;

- Asit Boyarmaddeleri
- Krom Boyarmaddeleri
- Metal-kompleks Boyarmaddeleri
- Direkt Boyarmaddeleri
- Reaktif Boyarmaddeler olmak üzere beş sınıfa ayrılır.

g- Katyonik Azo Boyarmaddeler

Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyarmaddelere katyonik boyarmaddeler veya bazik boyarmaddeler denir. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları di- ve triaril karbonyum ve bunların aza analogları şeklindedir. Katyonik azo boyarmaddelerinin yapısında (+) yük grup olan genellikle amonyum katyonu bulunmaktadır [23].



Şekil 8.Katyonik azo boyar madde

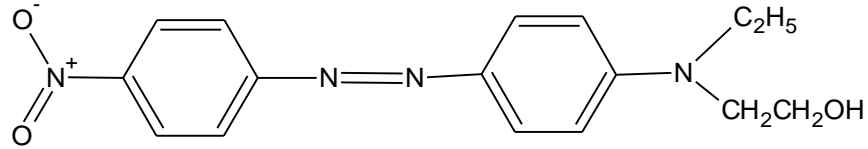
1.1.2.5. Azoik Boyarmaddeler

Elyaf üzerinde sentez edilip son şekline dönüştürülerek kullanılan azoik boyarmaddeler ilk defa 1880 yılında Thomas ve Robert Holiday tarafından pamuklu materyale uygulanmıştır [26].

1.1.2.6. Dispers Azo Boyarmaddeler

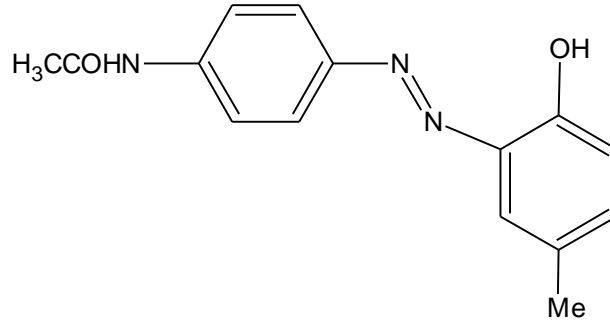
Dispers boyarmaddeler neredeyse tamamıyla suda çözünmezler, bunlar selülöz asetat da dâhil olmak üzere bütün sentetik elyaflara sulu suspansiyonlar halinde uygulanırlar. Azobenzen türevi dispers boyarmaddeler çoğunlukla sarı, turuncu ve kırmızı renklidir. Dispers boyarların %70 den fazlasını da monoazo boyarları oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarları sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır.

Dispers monoazo boyarları, temel kromojen olan azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli süstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri çok uygundur. N-alkil gruplarında uygun süstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B dir.



Şekil 9. Dispersol Fast Scarlet

Karbosiklik boyarmaddeler benzen ve naftalen türevlerine dayanmaktadır ve bunlar sarı, kırmızı, mavi ve yeşil renkler vermekte olup çoğunlukla polyester, selülöz, naylon, poliakrilonitril ile deri gibi substratları boyamada kullanılır [27]. Bu tip boyarmaddelere örnek olarak Dispers Yellow verilebilir.



Şekil 10. Dispers Yellow

Heterosiklik azo boyarmaddelerinde kenetlenme ve diazo bileşeni olarak heterosiklik bileşikler kullanılabilir.

Heterosiklik azo boyarmaddeleri, haslık özellikleri ve parlaklığının çok iyi olması nedeniyle son yıllarda boyarmadde kimyasında önemli bir yere sahip olmuştur ve antrakınon boyarmaddelerine nazaran daha çok kullanılmaktadır.

Son yirmi yıl içinde heterosiklik azo boyarmadde üretiminde % 50-70 oranında bir artış görülmesine karşılık aynı süreç içerisinde antrakınon boyarmaddelerde %15-20 arasında bir azalma görülmüştür[28].

Ticari öneme sahip olan heterosiklik azo boyarmaddeleri kenetlenme bileşenlerinde heteroatom olarak azot içermektedir. Bunlara; indoller, pirazonlar, piridonlar, barbitürik asit ve imidazoller örnek gösterilebilir.

Heterohalkalı diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarmaddeler birçok patentte tanımlanmıştır.

Heterohalkalı diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarmaddelerin sentezinde kullanılabilir [29, 30].

1.1.2.7. Azo Pigment Boyarmaddeleri

Suda çözünmeyen üç boyarmadde sınıfından biri olan pigment boyarmaddelerinin organik yapıda olanları birkaç kimyasal sınıfa girer. Örneğin sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi olanları azo yapısındadır. Mavi, mor ve yeşil tondakiler ftalosiyanın ve antrokinon boyarmaddeleridir. Azo pigmentlerinin çoğu bir azo grubu içerir.

1.1.2.8. Solvent Boyarmaddeleri

Suda çözünmeyen boyarmaddelerden bir kısımda solvent boyarmaddeleri adını alır. Bunlar hidrokarbon ve diğer düşük polaritedeki solventlerde çözünenler ile polar çözücülerde çözünenler olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Birincilere yağ ve vakslarda, ikincilere alkol ve esterde çözünenler adı verilse de aralarında pek fark yoktur. Kimyasal yapı bakımından ise azo, azo metal kompleks, triarilmetan, antrokinon gibi farklı sınıflardadır. Bunların azo yapısında olanları basit bileşenlerden oluşmuştur ve sarı, turuncu ve kırmızı renktedirler [26].

1.1.2.9. Nitro ve Nitroso Boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile birlikte elektron donör grup ihtiva eder.

a- Nitroso Boyarmaddeleri

Fenol veya naftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanır. Nitroso bileşikleri çoğu kez diğer boyarmaddelerin sentezinde kullanılır. Yalnız başlarına hiçbiri boyarmadde özelliği taşımazlar. Orto-nitroso bileşikleri kompleks teşkil edici karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği gösterirler.

Hidrosi-nitroso bileşikleri ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler ya pigment veya eğer başlangıç maddesi sülfon grubu taşıyorsa- asit boyarmadde karakterine sahiptir.

b- Nitro Boyarmaddeleri

Teknik açıdan öneme sahip olanlar o-yerinde elektron donör grup ihtiva edenlerdir.

- Hidroksi-nitro boyarmaddeler
- Amino-nitro boyarmaddeler
- Azo-nitro boyarmaddeler
- Antrokinon-nitro boyarmaddeler
- Biyolojik aktif-nitro boyarmaddeler olarak beş gruba ayrılır.

1.1.2.10. Polimetin Boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Yapıları mezomer sistem ile tanımlanabilir. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyarmaddelerinin kullanımı çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır.

1.1.2.11. Arilmetin Boyarmaddeleri

Genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklindedir. Bu formülde X, $-CH=$ veya $-N=$ şeklinde olabilir. Bu tür boyarmaddelerin sayısız karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofilyk özelliğine dayanır.

- Trifenilmetan boyarmaddeleri
- Difenilmetan boyarmaddeleri
- Akridin, Ksanten, Fluoren boyarmaddeleri
- Kinonimin boyarmaddeleri
- Azin, Oksazin, Tiyazin boyarmaddeleri bu gruba giren boyarmaddelerdir.

1.1.2.12. Aza(18) Annulen Boyarmaddeleri

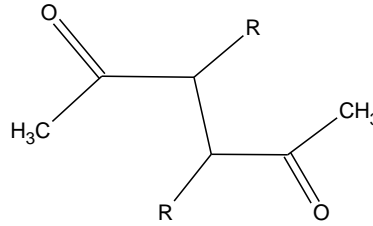
Bu boyarmadde sınıfı 18π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları ihtiva eden halkalı bir renk verici yapıya sahiptir. Annulen tipi boyarmaddelerin en önemlileri olarak kanın ve yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddelerini sayabiliriz. Ftalosiyanın hemen hemen %90'ı pigment boyarmadde olarak kullanılır. Bazı ftalosiyanınlar ise küpe boyarmaddesi olarak kullanılabilir

1.1.2.13. Kükürt Boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılır. Bm-S-S-Bm şeklinde sembolize edilebilir. Bu sınıf boyarmaddeler bazik ortamda Na₂S ile kaynatılırsa, disülfür grupları (-S-S-), merkaptto gruplarına (-S- Na⁺) dönüşerek suda çözünene leuko bileşikleri meydana gelir. Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksektir. Elyaf tarafından çekilebilirler. Elyafa çekilen monomer moleküller yıkamadan sonra hava oksijeni ile yükseltgenerek, elyaf içinde suda çözünmeyen başlangıç şekline dönüşürler. Bu davranışları ile küpe boyarmaddelerine benzerler. Farkları kullanılan indirgen maddedir [23].

1.1.2.14. Karbonil Boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilir. İndigo ve antrokinon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılan bu boyarmaddelerin genel formülleri aşağıdaki şekildedir:



Şekil 11. Karbonil grubu boyar maddelerin genel gösterimi

Bu bileşiklerdeki karbonil grupları molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile uzun dalga boylu absorpsiyonlar meydana getirebilir. Yeşil renkli bir azo boyarmaddesi çok karmaşık bir yapıya sahip olmasına rağmen, 1,4-difenilamino antrokinon gibi basit yapıda bir karbonil boyarmaddesi bu rengi verecek bir absorpsiyona sahiptir.

1.1.2.15. Metal Kompleksli Azo Boyarmaddeler

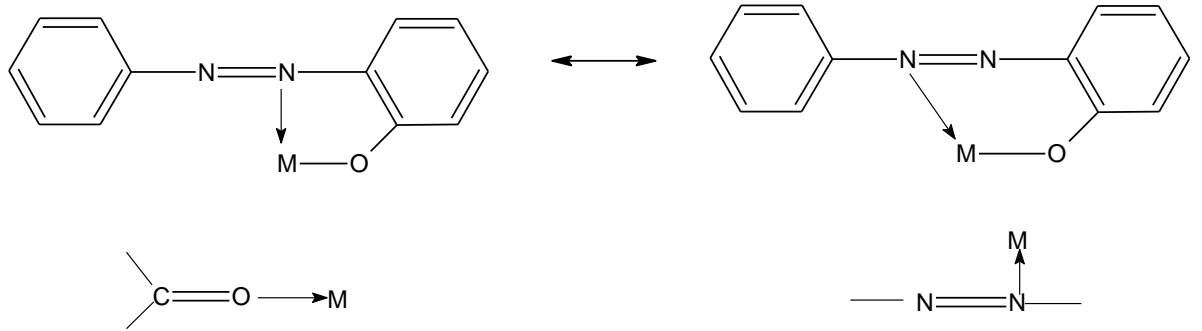
Molekül yapılarında azo grubuna komşu salisilik asit, o,o'-dihidroksi, o,o'-hidroksi amino o,o'-diamino veya süstitüe amino grupları içeren azo boyarmaddeler geçiş metal katyonları ile kompleks boyarmaddeler oluştururlar. Kompleks oluşumunda aktif grup olarak azo grupları rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu, Ni gibi geçiş metallerinin

katyonları kullanılır. Daha çok protein ve poliamid elyafın boyanmasında bu kompleksler kullanılabilirler. Bu tip boyarmaddelerin elyafa tatbiki için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

a- Azo Boyarmadde-Metal Komplekslerinin Kimyası

Metal kompleks boyarmaddelerinde boyarmadde molekülü ile metal iyonu arasında koordine kovalent bağ vardır. Bu bağların oluşması için azot, oksijen gibi dış orbitallerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomlar, bu elektron çiftlerini metal atomlarıyla ortaklaşa kullanırlar. Buna göre metal kompleksleri iyon veya molekül halde olan ve üzerinde metalin boş olan orbitalini işgal edebilecek en az bir çift elektron taşıyan ligandların yapmış oldukları bileşikler olarak tanımlanır. Elektron veren atoma donör, bu elektronlarını paylaşan atoma akseptör denir.

Koordinatif bağ donörden akseptöre uzanan bir okla gösterilir. N ve O önemli donör atomlardır, metal atomları ise akseptördür.



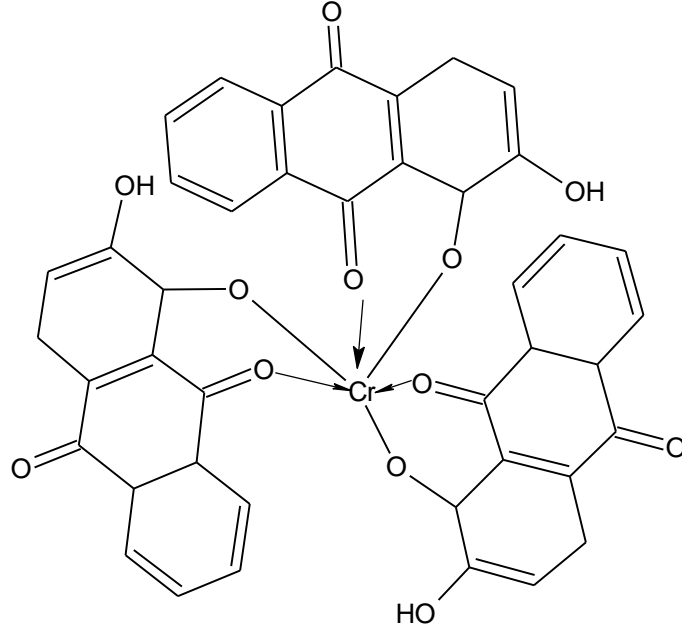
Şekil 12. Bazı donör atomlu azoboyar maddeler

Alizarin-krom kompleksi örnek olarak alındığında kompleksleşme mekanizması şöyle açıklanır:

Metal atomunun bir molekül boyarmaddeye sıkıca bağlanabilmesi için en az iki bağ gereklidir. Kromun koordinasyon sayısı 6 olduğuna göre maksimum üç boyarmadde molekülü bağlayabilir. Cr^{+3} iyonu vermek üzere üç elektronunu kaybeden krom atomu, koordinasyon yolu ile dış orbitallerine kolaylıkla 6 elektron çifti alarak daha dayanıklı bir yapıya sahip olur.

İlk basamak sodyum hidroksit ile fenolden sodyum fenolat meydana gelmesine benzer şekilde kromun alizarin ile birleşmesinden ibarettir. Meydana gelen bağ kovalent bağ olduğundan bileşik iyonize olmaz. Üç değerlikli krom iyonu üç protonun yerini

alabilir. Yani üç molekül alizarinle birleşir. İkinci basamakta verilen ve okla gösterilen diğer bağ koordine kovalent bağdır. Bu bağ sayesinde 6 üyeli bir halka meydana geldiğinden bileşiğin kararlılığı daha da artar(Şekil 13), [31].



Şekil 13. Alizarin-krom kompleksi

Daha çok protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılan bu sınıf boyarmaddelerde, azo boyarmaddelerle metallerin kompleks oluşturmasında elyafa tatbik edilmesi dikkate alınarak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Krom boyarmaddeleri göz önüne alınırsa, krom-mordan, metal krom ve son kromlama yöntemi olmak üzere üç boyama yöntemi kullanılır.

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.

Son kromlama yönteminde boyama işlemi sonunda krom tuzu banyosunda kompleks oluşturulur. En büyük dezavantaj işlemin iki kademede yapılmasıdır. Tek kademeli olan metakrom yöntemi de ancak sınırlı sayıda boyarmaddeler için kullanılır ve koyu renkler için uygun değildir. Krom, kobalt nadiren de bakır veya demir katyonları ile kompleksleşmeye elverişli olan boyarmaddeler 70°C'de uygun pH'lar da metal tuzu çözeltileri ile ısıtılarak metal kompleksi haline getirildikten sonra kullanıldıklarından bu

boyarmaddelere premetalize veya metal-kompleks boyarmaddeler denir.

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

Krom komplekslerinin salisilik asit kompleksleri dışında; kompleksleşmiş boyarmaddeler ile kompleks oluşturmamış boyarmaddeler karşılaştırıldığında kompleks boyarmaddelerin absorpsiyon bantlarında keskin uzun veya daha uzun dalga boyuna kayma (kırmızıya kayma) görülür. Kobalt komplekslerinde bu olay görülmez.

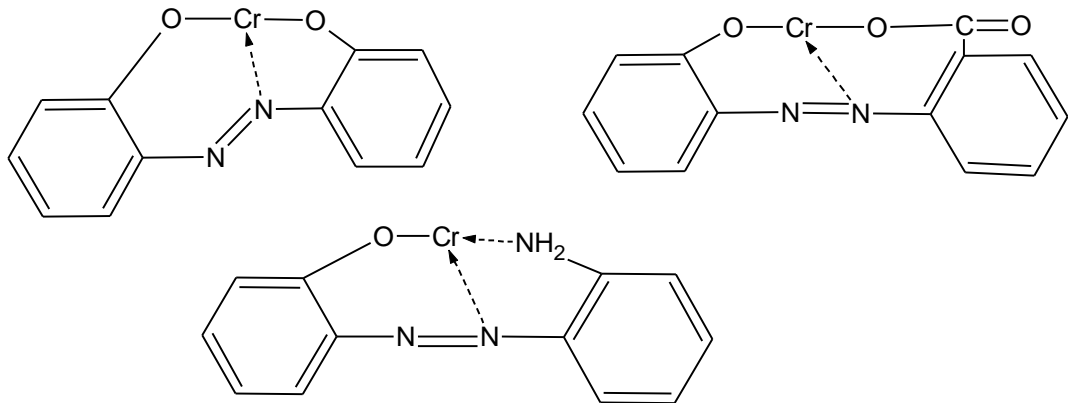
Aromatik azo bileşikleri genel olarak iki tür metal kompleksleri oluştururlar.

a) Orto pozisyonundaki bir grup ve azo grubunun metal atomuna bağlanmasıyla ortaya çıkan kompleksler (İç Kompleksler).

b) Metal atomunun azo gruplarına bağlı olmadığı dış kompleksler

i) İç Kompleksler

Kompleks azo boyarmaddelerin meydana gelebilmesi için molekülün azo grubuna göre o-o' mevkilerinde çift hidroksil, bir hidroksil ve bir karboksil veya bir hidroksil ve bir amino grubu içermesi şarttır. Bazı boyarmaddelerde azo grubu yerine azometin grubu bulunabilir. Bu grupta kompleksleşmeye katılan atom azot atomudur.

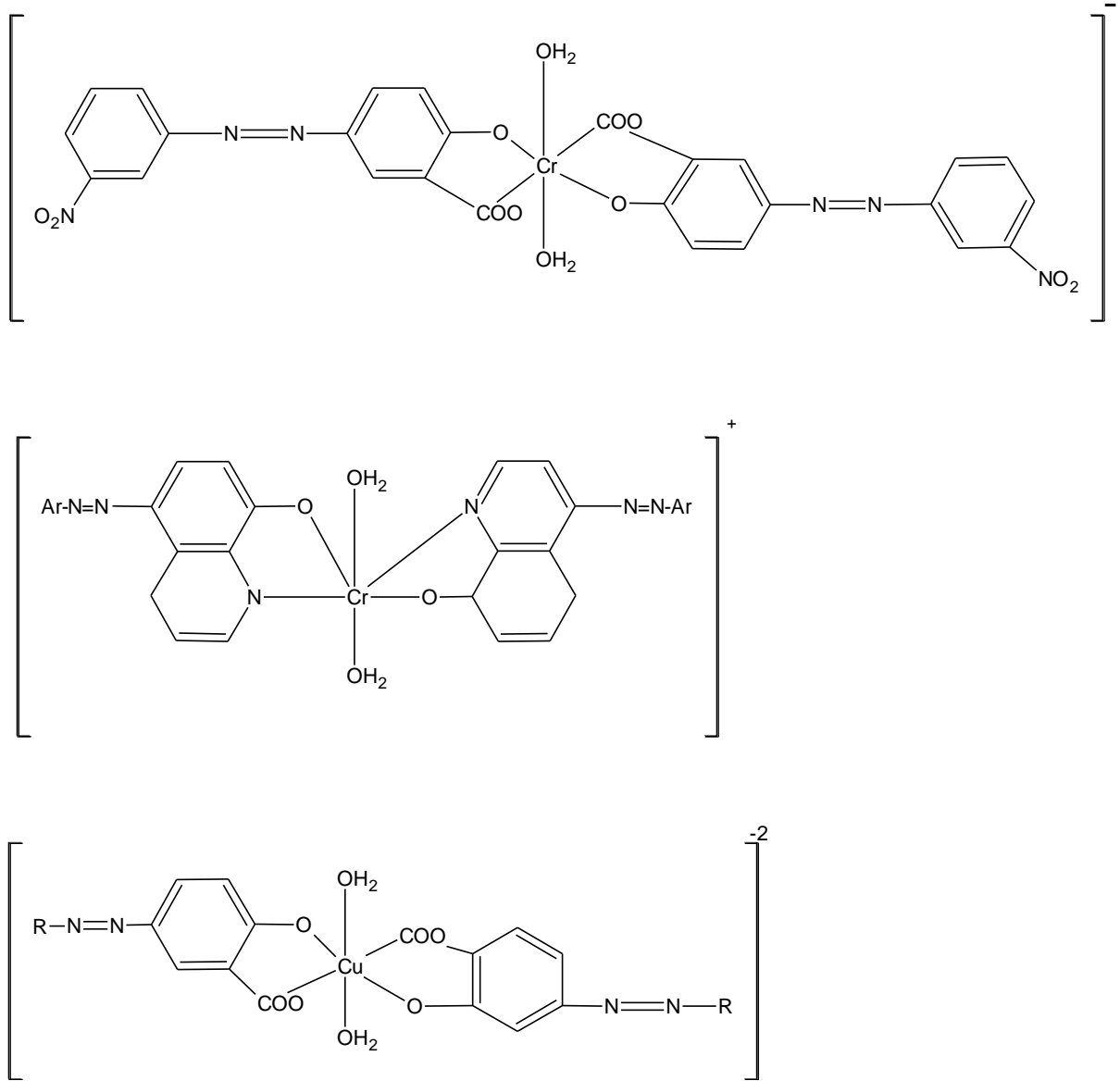


Şekil 14.İç kompleksler

ii) Dış Kompleksler

Bu tip komplekslerde azo grupları kompleks oluşumuna katılmamıştır (Şekil 15). Daha ziyade salisilik asit içeren azo bileşikleri ile elde edilmiş olup, metal iyonuna ve yükseltgenme basamağına bağlı olarak 1: 1,1: 2 ve 1: 3 yapılarında olabilir.

Salisilik asit türevlerinde azo grubu kompleksleşmeye katılmadığından metal iyonu ile birleşme sonucu ışık hasılığında büyük bir artış ve renk tonunda belirli bir değişiklik olmaz.



Şekil 15. Dış kompleksler

Eğer azo grubundaki azot atomlarından bir tanesi elektron verici olarak davranırsa kompleks oluşumu sırasında azo bileşiklerinin rengi önemli oranda değişir. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı metal iyonu, boyarmaddedeki -elektron dağılımını değiştireceğinden, molekülün absorpsiyon spektrumunu da değişir [32].

1.1.3. Boyar Maddeler Kumaş Yüzeyine Tutulması

Kumaş üzerinde çözünmez pigmentlerin meydana gelmesi kumaş üzerinde boya oluşmasına neden olur. Kumaşlar gözenekli yapıları ile çok iyi boya tutarlar.

Boyama sırasında boyar madde molekülleri çözüldüğü ortamdan ayrılabilir iyon kuvvetleriyle kumaş liflerin üstüne kalıcı biçimde tutunurlar. Bu etkileşim kumaş ve boyar maddenin türüne göre değişmektedir.

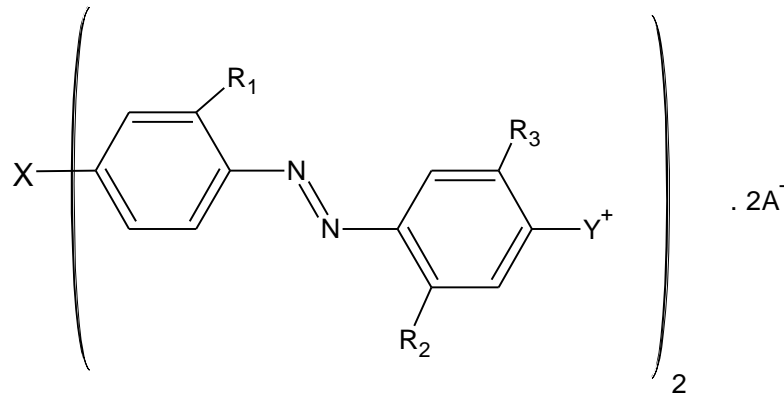
Boyanacak liflerin önce safsızlıklardan temizlenmesi, örneğin pamuklu liflerdeki protein, yağ ve dokuma sırasında uygulanan nişasta gibi organik madde kalıntılarının giderilmesi gerekir. Temizlenen lifler boyar madde moleküllerini daha iyi emebilmesi için bir süre şişmeye bırakılır, bütün bu işlemlerden sonra sıcak boyar madde banyosuna daldırılırlar.

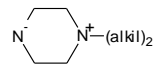
Normal anlamda bir organik madde, görünen ışığı soğursa renklidir. Kromofor adı verilen ve çok az rastlanan bazı fonksiyonel gruplar molekülün renklenmesine yol açar.

Bugün, değişik yapıdaki maddelerde en iyi sonucu veren ve 35 bin değişik ticari markayla satılan 7 bini aşkın sentetik boyar madde ticari kullanıma sunulmuştur ve bunlara her yıl 200 kadar yeni ürün eklenmektedir [33].

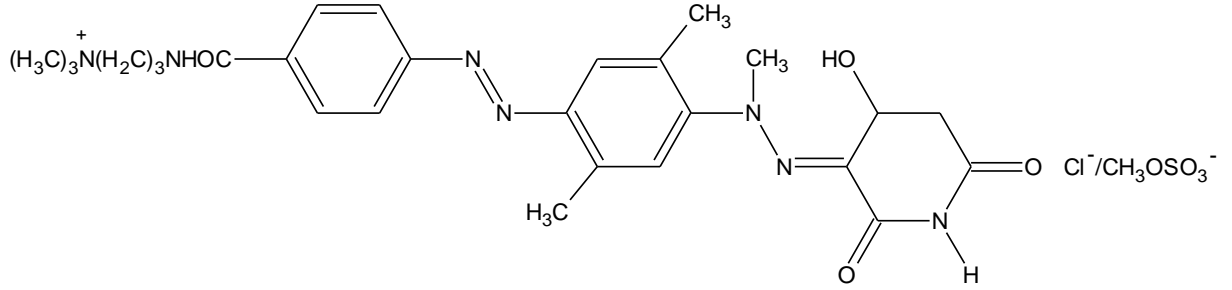
1.1.4. Azo Boyarmaddelerle İlgili Yapılan Çalışmalar

James ve Hockessin (1975), iki kuaterner amonyum grubu içeren turuncudan sarıya doğru disazo katyonik boyalar sentezlemişler (Şekil 16). Sentezlenen boyarmaddelerle pH 4-7 aralığında asitmodifiye nylon lifleri boyamışlar ve boya alımının, ışık ve yaş haslığının iyi olduğunu gözlemlemişlerdir [34].



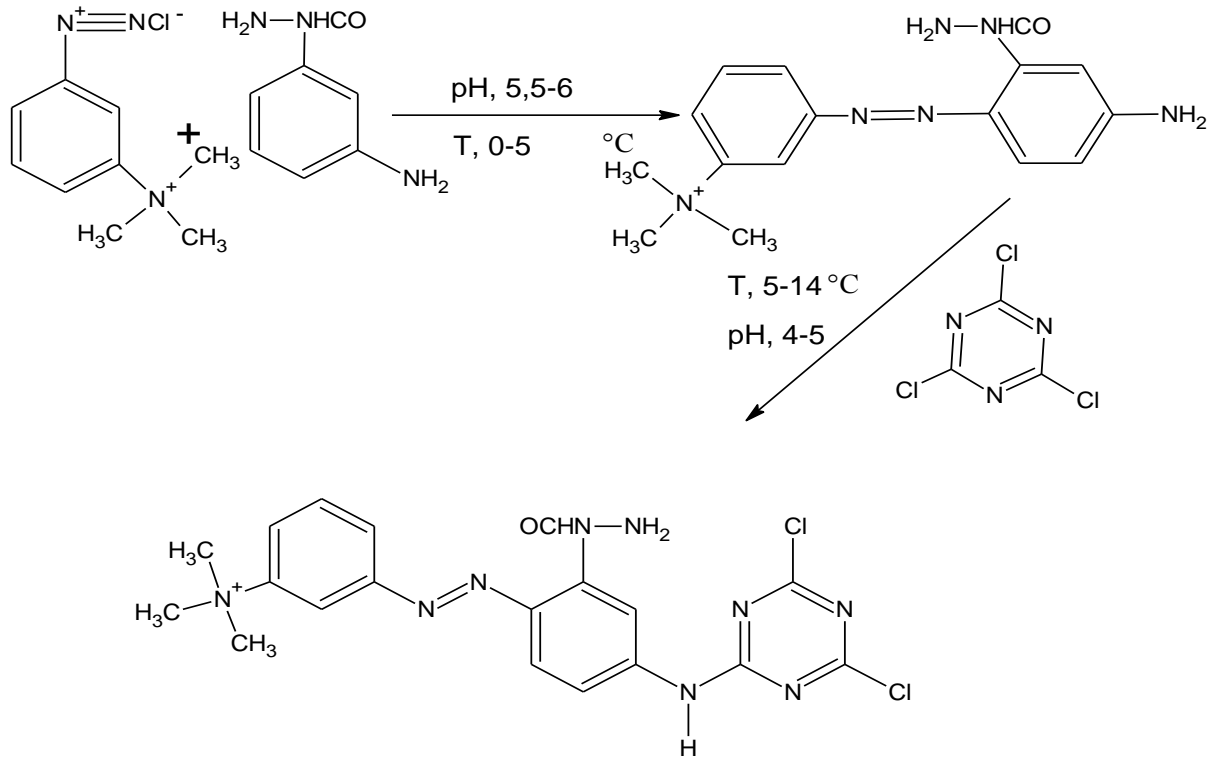
Şekil 16. James ve Hockessin'in sentezlediği iki kuaterner amonyum grubu içeren disazo katyonik boya(X;-CH₂, -C(CH₃)₃-, -NH-, -O-, -OH₂-, -SO₂-, -S-S-, -NHCO-, -NHCONH-, -OCH₂CH(OH)C-, R₁; -H, -CH₃, -C₂H₅-, -Cl, Br, R₂; -H, alkil, alkol, -Cl, -NHCO-alkil, -NHCOC₃H₅, R₃; -H, alkil, alkol, Y; ).

Stingelin ve Reinach (1993), kationik azo boyarmaddeleri sentezlemişlerdir (Şekil 17). Elde edilen azo bileşikleri özellikle kâğıt, deri tekstil materyallerinin baskısı, boyaması için ve ayrıca mürekkep hazırlamak için kullanmışlardır. Ayrıca tekstil materyali olarak asit grupları tarafından modifiye olan poliesterlerin veya sentetik poliamidlerin, akrilonitrilin kopolimerleri ve homopolimerleri sentezlenen azo bileşikleri ile boyamışlar ve yapılan incelemelerde haslık değerlerinin (suyun yanında süt, meyve suyu, şekerli ve alkollü içeceklere karşı haslıklar, ışık haslığı, asit ve alkaliye karşı haslıklar vb.) iyi olduğu bulmuşlardır. Ayrıca sentezlenen azo bileşiklerinin tekstil materyaline karşı affinitesinin çok iyi olduğu ve boya akma eğiliminin olmadığını gözlemlemişlerdir [35].



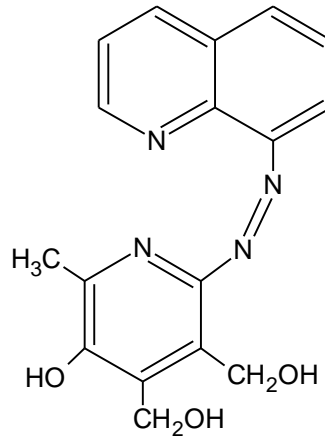
Şekil 17. Stingelin ve Reinach'ın sentezlediği kationik azo boyarmadde

Gorgani ve Taylor (2006), bir ya da iki kationik grubun dahil edilmesiyle çözünebilen reaktif boyalar sentezlemişler (Şekil 18) ve nylonu boyamışlardır. Boyama performansındaki pH'ın etkisi araştırılmış ve nylonun kationik reaktif boyalarla boyanmasının iyi olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu boyalarla boyanan bazı kumaş türlerinde yıkama haslığına bakılmış ve yine nylonun iyi bir haslığa sahip olduğunu bulmuşlardır [36].



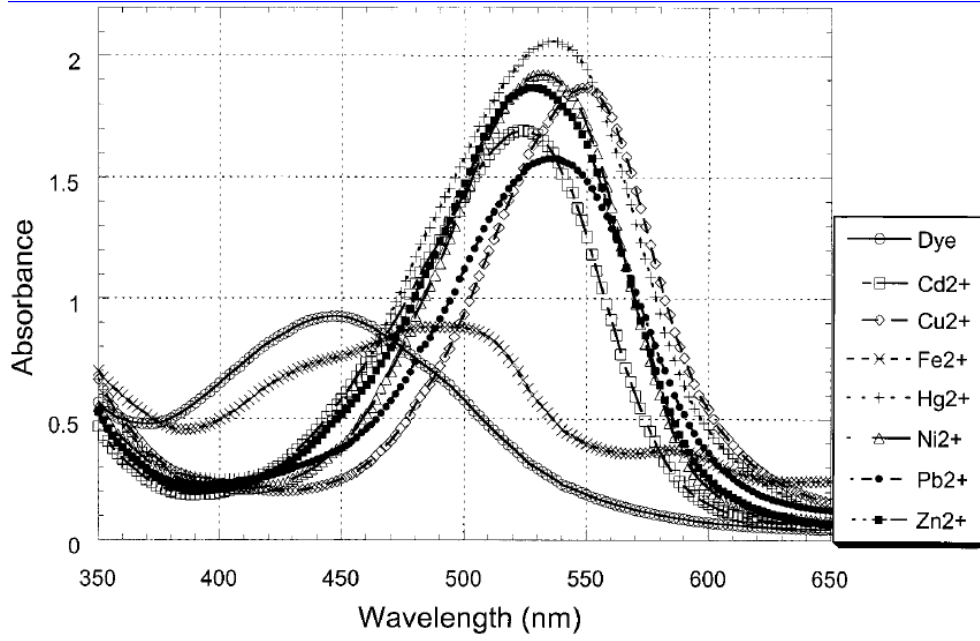
Şekil 18. Gorgani ve Taylor'un sentezlediği reaktif azo boya sentezi

Szurdoki ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada şelat etkili azo boyalarının 7 ağır metale (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Hg^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2}) olan seçicilikleri UV-vis spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada kullanılan azo boya Şekil 19'de verilmiştir.



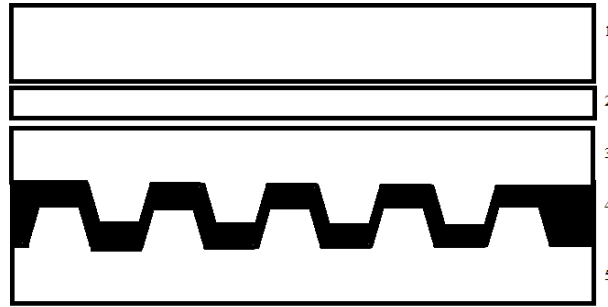
Şekil 19. Szurdoki ve arkadaşlarının kullandıkları azo boyası

Szurdoki ve arkadaşlarının sentezlediği ve yapısı yukarıda verilen azo boya bileşiği ve metal komplekslerinin UV-vis spektrumlarından elde edilen sonuçlar Hg^{+2} iyonuna daha seçici olduğunu göstermektedir [8].

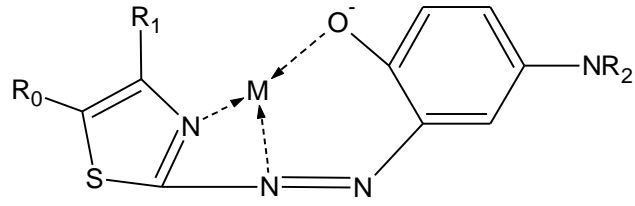


Şekil 20. Szurdoki ve arkadaşlarının sentezlediği azo boyasının ağır metal iyonları ile etkileşimi.

Geng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada azo boyar maddelerin optik kayıt özelliklerini incelemiştirlerdir. Çalışmada CD (kompakt disk) veri katmanı azo boyar maddeden oluşmakta ve bu katmanın düşük enerjili lazer kaynağı (GaAlInP yarı-iletken diyot, 10 mW) ile yansıtıcı özelliğinin değişimi sonucunda veri kaydı yapılmaktadır [13].

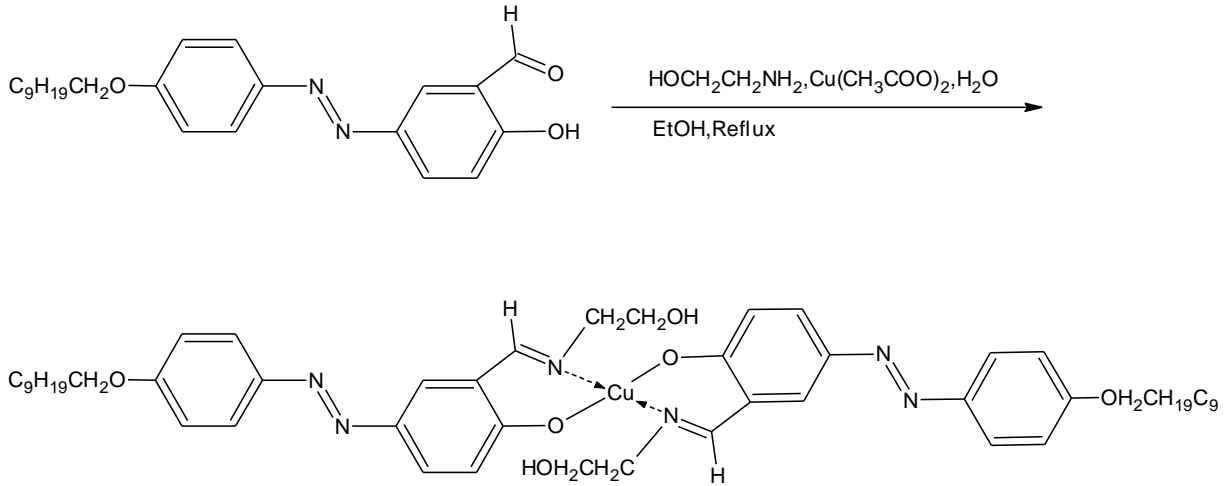


Şekil 21. Hazırlanan kompakt diskin katmanları (1; boş polikarbonat substrat, 2; bağlanma katmanı, 3; yansıtıcı katman, 4; kayıt katmanı ve 5; yiv/oluk öncesi substrat.

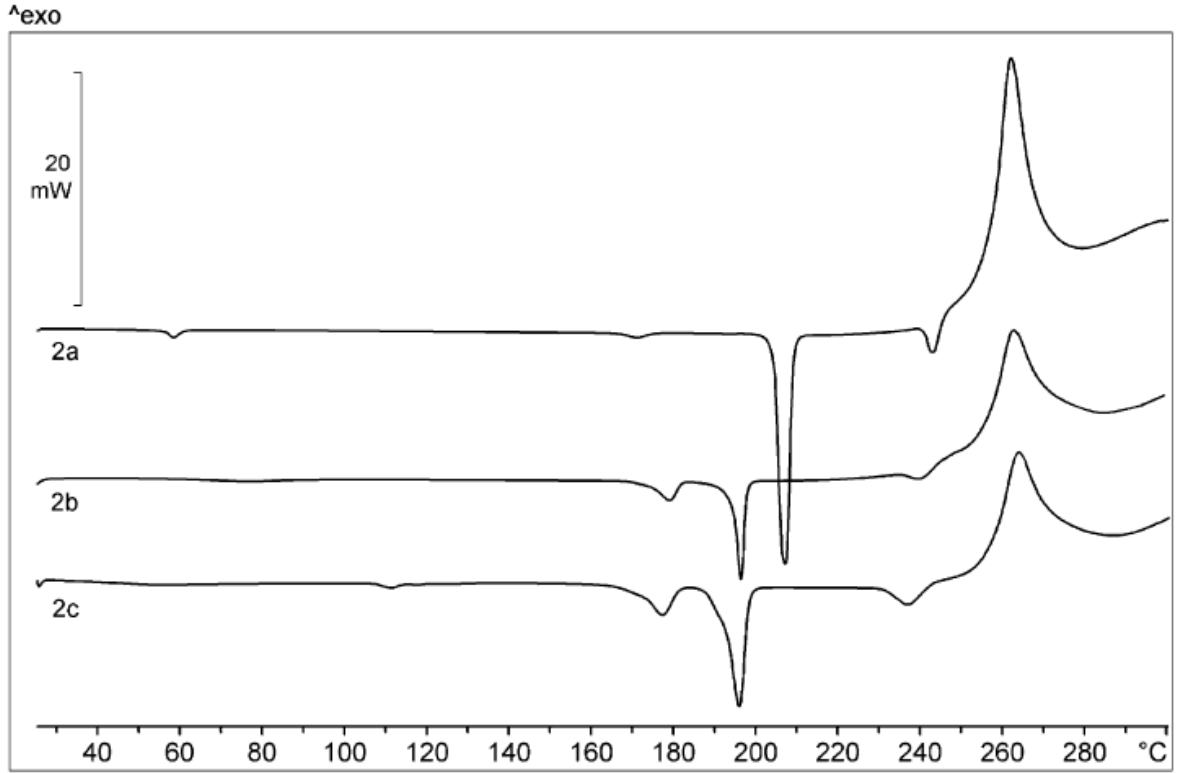


Şekil 22. Geng ve arkadaşlarının sentezlediği azo boyar madde: R₀, R₁, R₂ alkil grup

Rezvani ve arkadaşları salisilaldimin fonksiyonel grubu içeren azo bakır kompleksinin sıvı kristal özelliklerini DSC analizleri ile incelemiştir. Elde edilen bakır komplekslerinin DSC analizinde genel olarak dört endotermik geçiş (2a için; 56,1, 167,0, 204,3 ve 240,3 °C de ΔH değerleri 1,61, 1,59, 532,43 ve 5.27 kJ mol⁻¹) tespit edilmiştir. Bunlardan ilk iki tanesi bir kristal yapıdan bir diğerine geçişi göstermektedir. Üçüncü değer, kristalin fazdan mezo faza geçişi ve düşük ΔH değerine sahip dördüncü geçiş mezo fazdan izotropik sıvıya geçişi göstermektedir. İncelemeler sonucunda bütün bakır komplekslerinin sıvı kristal yapıda oldukları bulunmuştur [11].



Şekil 23. Rezvani ve arkadaşlarının sentezledikleri bakır azo boyası kompleksi.



Şekil 24. Rezvani ve arkadaşları tarafından sentezlenen bakır komplekslerinin DSC termogramları.

1.2. Oksimler

Oksiimin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler genel bir isimlendirme olup, taşıdıkları azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (O-H) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir [37].

Oksimler yaygın olarak O ve/veya N atomlarıyla farklı yollarla merkez atoma bağlanabilen çok yönlü ligandlar olarak tanımlanır [38].

Oksimler, basitçe aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Önceleri, aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonuna oksim kelimesi eklenerek, asetaldoksim ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$), asetonoksim ($\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$) gibi, isimlendiriliyordu. Bugün ise, daha çok ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla “hidroksiimino” eki ile isimlendirilmektedir. Örneğin, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{N-OH})-\text{COOH}]$ bileşiği “2-hidroksiimino-propiyonik asit” olarak isimlendirilir [39].

Oksimler ve metal kompleksleri üzerine ilk çalışmalar, 1907 yılında Tschugaeft’in bis(dimetilglioksimato)nikel(II) kompleksini sentezleyip, izole etmesiyle başlamıştır. Daha sonraları dimetilglioksim, kantitatif nikel tayinlerinde kullanılan bir madde olmuştur. Yine

Tschugaeft tarafından dimetilglioksimin Co(III) tuzuyla vermiş olduğu kompleks de izole edilmiştir [40].

1.2.1. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen organik maddeler olup suda bir dereceye kadar çözünürler. Küçük molekül ağırlıklı olanlar dikkate değer derecede uçucudurlar [41, 42].

Oksimler çok kararlı olmalarına rağmen, uzun süre ısı ve ışık etkisiyle karbonil ve azotlu organik maddelere bozunurlar. Oksimler –OH grupları nedeniyle zayıf asidik, -C=N- grubu nedeniyle zayıf bazik karakter gösterirler. Bu nedenle amfoter özellik gösteren oksimler hem kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde hem de derişik mineral asitlerde çözünürler [43].

Oksimler, sürekli bir yenisi sentezlenen geniş bir kimyasal grup olup başlıca sağlık olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bazı oksimler antibiyotik olarak klinik kullanım alanı bulmuşlardır. Bazıları da organofosforlu ve karbamatlı bileşiklerin yol açtığı zehirlenmelerde atropinle birlikte tedavi amacıyla kullanılmaktadır. Bir oksim çeşidi olan fluoksamin antidepresant olarak tedavi amacıyla kullanılmaktadır [44].

1.2.2. Oksimlerin Elde Edilmesi

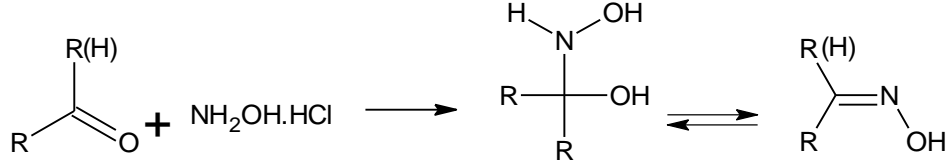
Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının pH'ı çok önemlidir. Reaksiyon hızı çözelti pH'ına bağlı olarak incelendiğinde nötral noktaya yakın yerde maksimum olduğu gözlenir [45].

Zor çözünen ketonlardan oksim sentezinde, hem baz hem de çözücü görevini, piridin yapar [46].

1.2.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonu

Eskiden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 25'de gösterilmektedir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir.

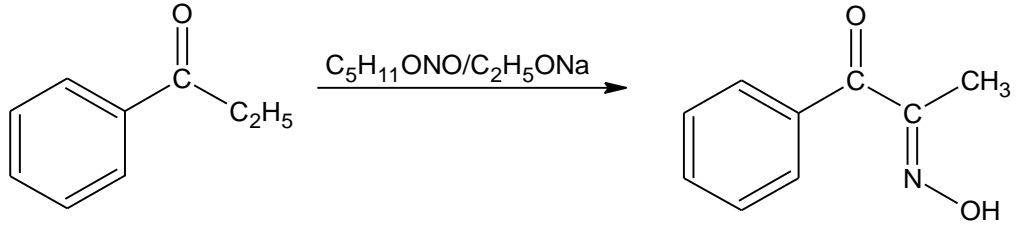
Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır [47].Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir [48-51].



Şekil 25.Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyon mekanizması

1.2.2.2. Nitrosolama reaksiyonu

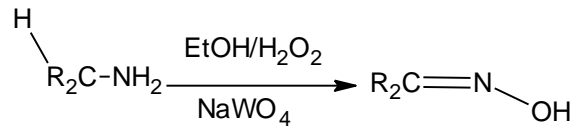
Özellikle a-ketoksimlerin (isonitroso oksimler) hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grublu bileşiklerden yararlanır [50, 51].



Şekil 26.Nitrosolama reaksiyonu

1.2.2.3. Primer aminlerin yükseltgenmesi

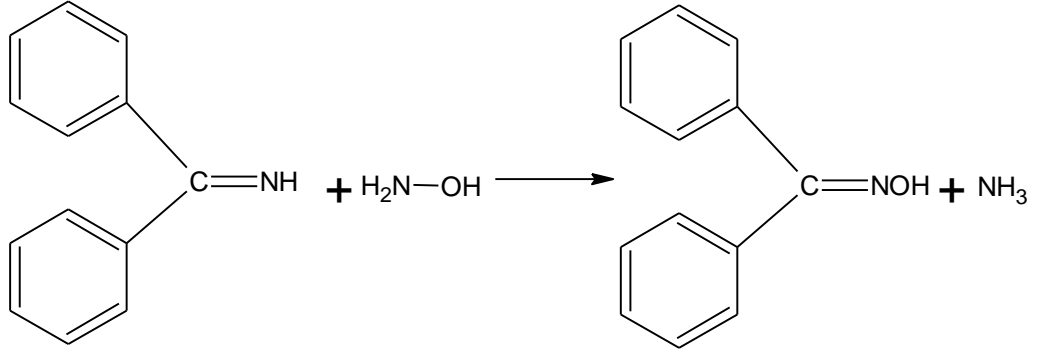
Primer aminler, sodyum tungstat varlığında, alkollü ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenerek oksimlere dönüşürler.



Şekil 27.Pirimer aminlerin yükseltgenmesi

1.2.2.4. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonu

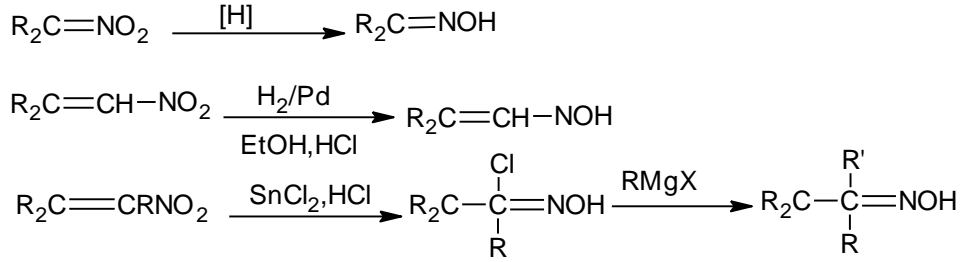
Oksimler ketonlarla kıyaslandığında ketiminlerden daha kolay elde edilebilir.



Şekil 28. Ketilaminlerin hidroksilamin ile reaksiyonları

1.2.2.5. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

İndirgenme işleminde kalay klorür, sodyum amalgamı, alüminyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 29'da gösterilmektedir [52].



Şekil 29. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

1.2.3. Oksimlerin Kullanım Yerleri

Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır.

Oksim bileşikleri, selat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliginden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidadant ve polimer baslatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumusaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (Örneğin, Sefalos Porinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı

maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır [47].

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin vic-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın bir çok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksil alkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir [53]. Laboratuvarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır [54].

1.3. Schiff Bazları

1.3.1. Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgi

Aktif karbonil grubu içeren bileşikler ile primer aminlerin kondensasyonu sonucu elde edilen Schiff bazları (iminler) ilk defa 1864 yılında Hugo SCHIFF tarafından sentezlenmiştir.

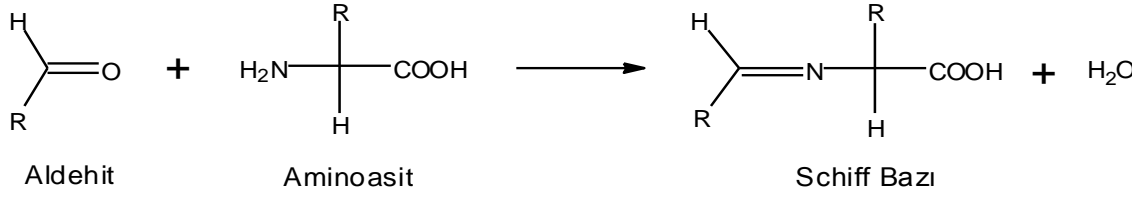
Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip Schiff bazları oluştururken, bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için; katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi bir çok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir.

Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan Schiff bazları alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha kararlıdır ve hidrolize karşı dirençlidirler [55].

1.3.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

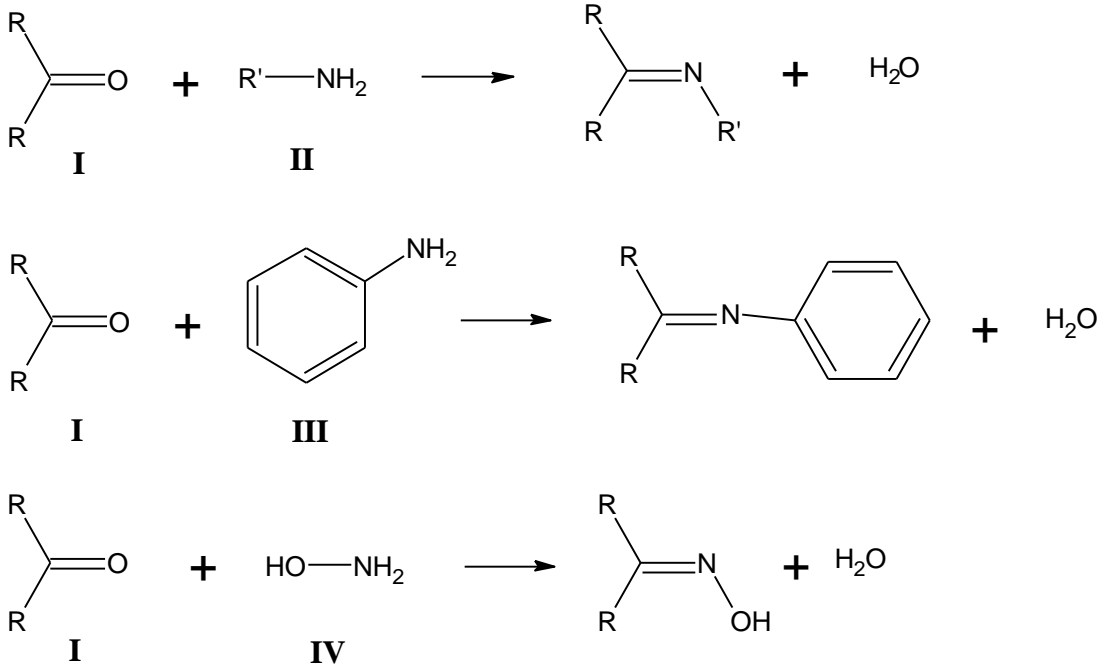
Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi-naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetilpiridin, 4-propanoil pirazon, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitlerdir [56].

Schiff bazları genellikle aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu meydana gelirler (Şekil 30).



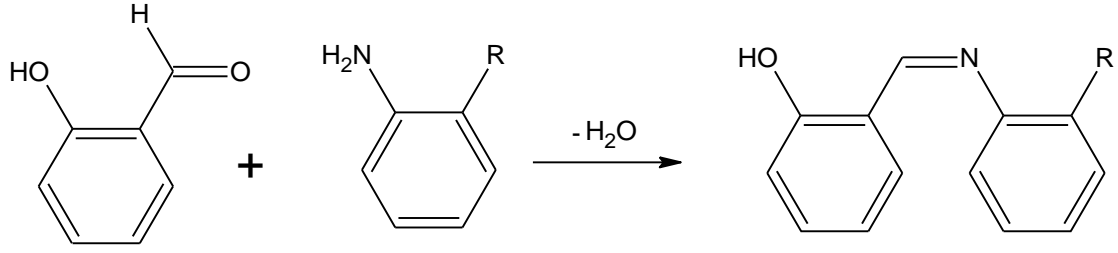
Şekil 30.Amino asitlerden meydana gelen iminler

Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Şüphesiz, birçok sınıflandırma mümkün olmakla birlikte en genel tasnif bu şekilde yapılandır. Şekil 31’de bir kısım amin bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarına örnekler verildi.



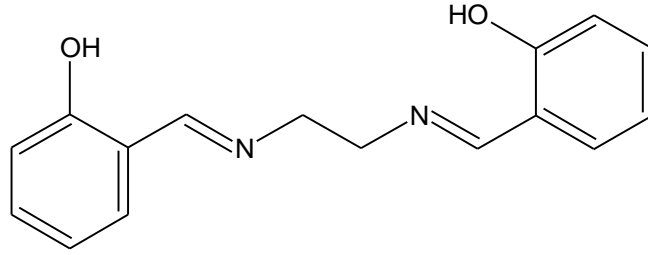
Şekil 31.Aldehit ve ya keton(I) ile primer bir aminden (II), anilinden (III), hidroksil aminden (IV) meydana gelen iminler.

R Süstitüenti -OH içeren gruplardan halojenlere, -COOH grubundan azot içeren gruplara kadar geniş bir spektrumda değişebilmektedir. Ayrıca birden fazla süstitüent içeren aromatik aminler de çokça kullanılmaktadır.



Şekil 32. Substitue aromatik aminlerden türeyen Schiff bazları

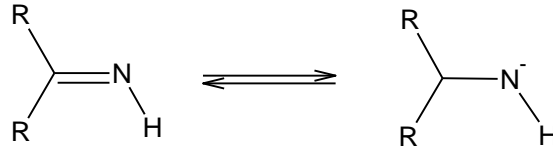
Diaminlerden türeyenler arasında, en popüler Schiff bazlarından biri olan N,N'-etilenbis-salisiliden-diimin de (salen) yer alır. Etilendiaminden türeyen salenin ve alifatik poliaminlerden türeyen benzer birçok bileşik sentezlenmiştir.



Şekil 33. Diaminlerden türeyen Schiff bazları

1.3.3. Schiff Bazlarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

C=N çift bağı etrafındaki dönmenin C=C çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır.



Şekil 34. Schiff bazlarının polarizasyonu

Fakat Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması, azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böylece stereoizomerler izole edilebilirler [55].

1.3.4. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

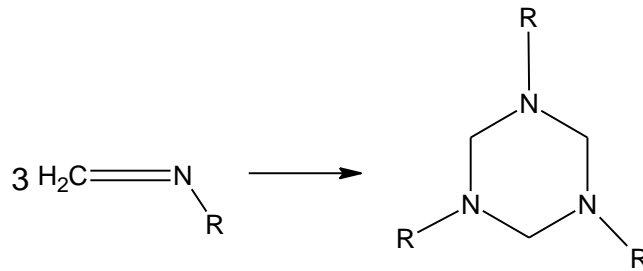
Aldehit veya ketonların aminlerle kondensasyon reaksiyonu olarak gerçekleştirilen sentezlerde H₂O ayrılması ile beraber karbon-azot çift bağı (C=N) oluşmaktadır.

Schiff bazları hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli değildir. Yani; diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha dayanıklıdır. Ayrıca azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında streik etkilerinin de rolü vardır.

Aromatik aldehitlerden düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin aldehitte bulunması reaksiyon hızını arttırdığı görülürken, bu grubun aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızını azalttığı görülmüştür.

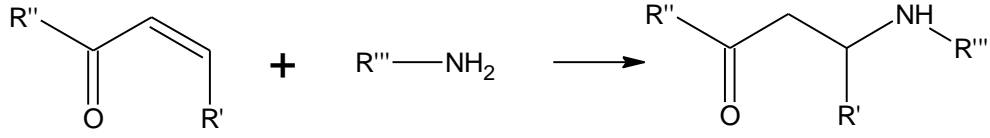
Ketonlardan, özellikle, aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi problemleri ortaya çıkar. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondensasyon yapabilirler. Ultraviyole ışığın da aldehitlerden Schiff bazı eldesinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti, karboksilli asite yükseltgemesinden kaynaklanmaktadır.

Küçük molekülü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karekterli olduklarından polimerizasyona uğrarlar ve halkalı trimer bileşikleri oluştururlar.



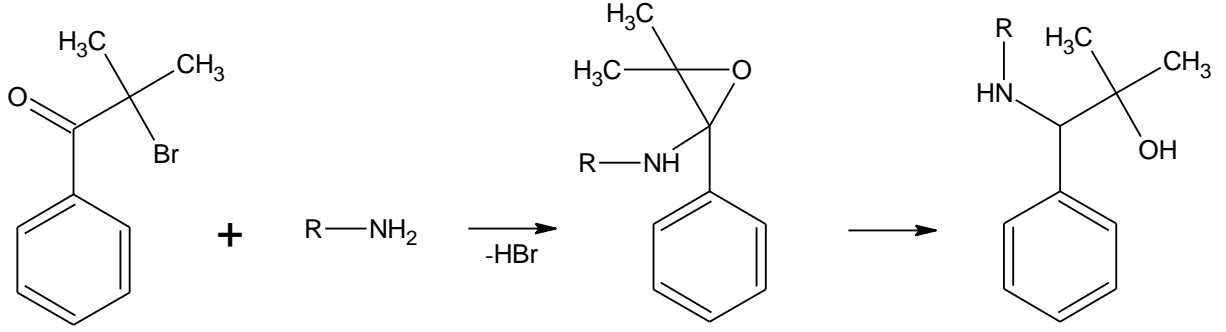
Şekil 35. Formaldehitten türeyen iminler

α - β doymamış ketonlar ise aminlerle veya amonyakla azometin bileşikleri vermezler. Fakat çift bağı katılma sonucu β -amino ketonları verirler.

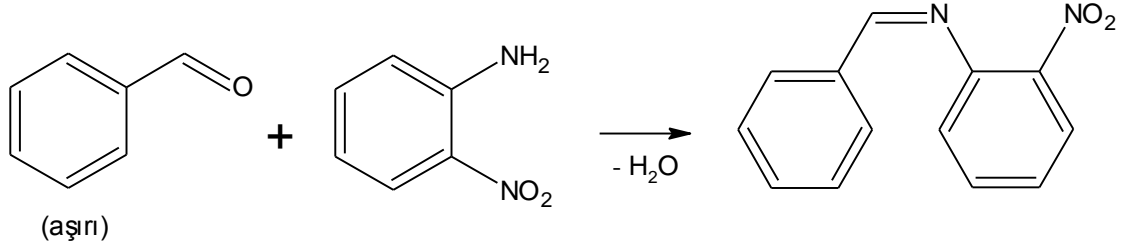


Şekil 36. Çift bağa katılma sonucu β -amino ketonlar

α -Bromoketonlar alkil aminlerle α -hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon epoksid ara kademesi üzerinden yürümektedir.

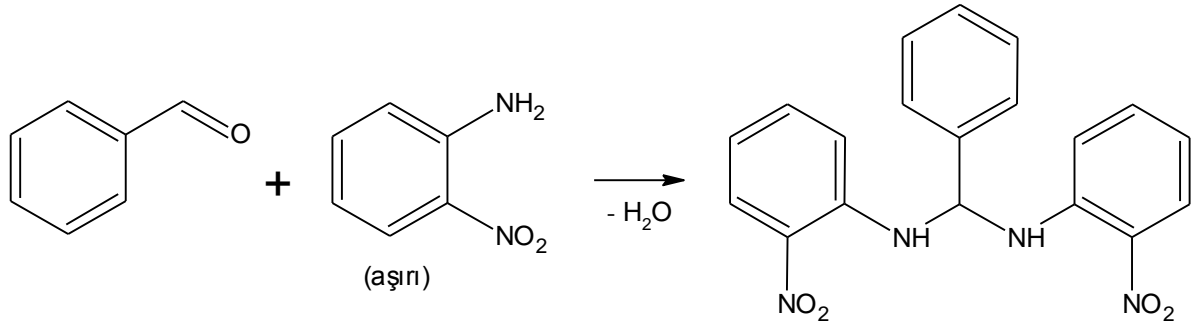


Şekil 37. α -Hidroksi imin



Şekil 38. Aldehitin aşırısı ve amin ile Schiff bazı oluşumu

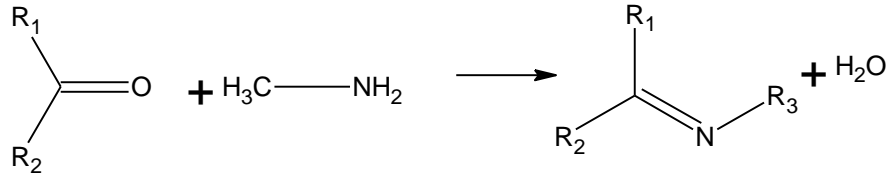
α -aminoasitlerin oluşturdukları Schiff bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından izole edilemezler. Ancak α -aminoasitlerin Salisilaldehit veya benzer aldehit verdikleri Schiff bazları, şelat oluşturmaları nedeniyle kararlı olduklarından ayrılabilirler. Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; o-nitroanilin aşırı benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon o-nitroanilin'in aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz [57].



Şekil 39. Aldehitin, aşırı amin ile reaksiyonu

1.3.5. Schiff Bazları Oluşum Mekanizması

Asit katalizörlünde yapılan bir reaksiyon için genel reaksiyon şeması, Şekildeki gibidir.



Şekil 40. Asit katalizörlünde yapılan Schiff bazı sentezi

Böyle bir reaksiyonun iki ana kademedен oluştuğu belirlenmiştir. Birinci aşamada primer amin ile Lewis Bazı olan karbonil bileşiğinin kondensasyonu ile bir “karbonilamin ara bileşiği” oluşurken, ikinci aşamada; karbonilamin ara ürününün dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşmaktadır [58].

Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aradaki fark, oksimlerin, hidrazonların ve semikarbazonların aksine Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmalarıdır yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen adım olarak ortaya çıkmasıdır. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Çünkü; mekanizmadaki protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasında çözelti çok asidik olursa, amin değişimi ihmal edilebilecek kadar azalır. Bu şekilde olduğunda, normalde hızlı bir şekilde gerçekleşen bu katılma yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

Tepkimede dehidrasyon kademesi, amin katılmasının aksine, asit derişiminin artması ile hızlanır. Yani; asitliğin yüksek olması dehidrasyon kademesinin daha hızlı, fakat aminin katılması basamağının daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalması ile bu olay tersine şeklinde yürüyecektir. En uygun pH, bu iki aşırı ucun

arasındaki 3-4 civarındır. Uygun pH'da tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'da aminin bir kısmı protonlanmıştır. Fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'da yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için gerekli asit vardır [59].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

Salisil aldehit, potasyum hidroksit, hidroksilaminhidroklorür, sodyum hidroksit, anilin, nitroanilin, demir(III) klorür, mangan(II) perklorat, kobalt(II) perklorat, bakır(II) perklorat, nikel(II) perklorat, çinko(II) perklorat, mutlak etanol, THF, metanol, etil asetat, DMF, hidroklorik asit, sodyum nitrit, pridin, D₂O, DMSO-d₆, ince tabaka plakalar ve diğer bütün kimyasallar Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir.

2.2. Cihazlar

NMR Spektrofotometresi : Varian Gemini 200 Mhz, (K.T.Ü, Trabzon)

Infrared Spektrofotometresi : Perkin Elmer Spectrum 100

UV-VIS Spektrofotometresi : Shimadzu 1601-PC

Kütle Spektrometresi : Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max H-ESI/MS
Spectrometer,

Manyetik Duyarlılık : Sherwood Scientific MK1

Kondüktometre : Hanna EC-215

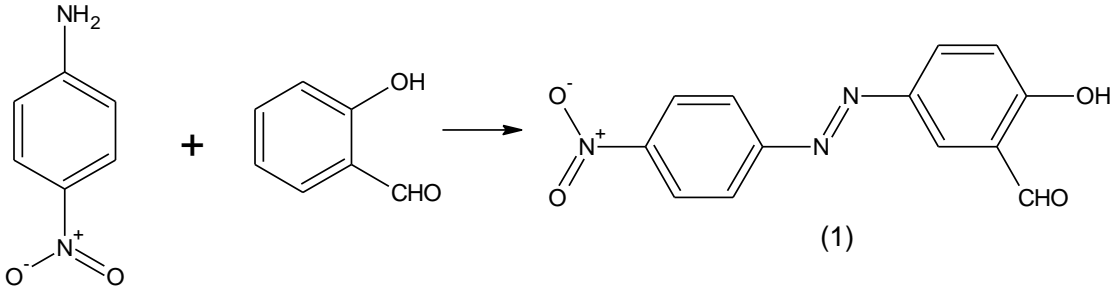
Erime noktası tayini : Barnstead/Electrothermal 9100

ICP : Perkin Elmer Optimal PV-7000 ICP-Os

2.3. Deneyleler

2.3.1. 2-Hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldehit Sentezi, (1)

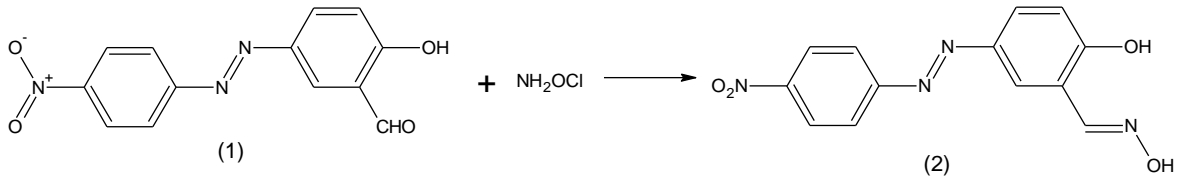
Nitroanilin (10,08 g, 73,04 mmol) reaksiyon hücreesine alındı ve üzerine 62 mL %25'lik hidroklorikasit çözeltisi (d=1,12 g/mL) ilave edildi. Karışım -5 °C/-1 °C sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra bu soğuk çözeltiye sodyum nitritin (5,44 g, 78,84 mmol) 20 mL saf sudaki çözeltisi, sıcaklık -1 °C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş damlatıldı ve karışım soğukta yarım saat daha ilaveten karıştırıldı (Çözelti A). Sodyum hidroksitin (3,2 g, 80 mmol) 40 mL saf sudaki çözeltisine salisilaldehitin (8,52 mL, 81 mmol) 10 mL etil alkoldeki çözeltisi ilave edildi ve çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı (Çözelti B). Salisilaldehitin sodyum tuzu çözeltisi (Çözelti B) hücreye alındı ve Çözelti A, sıcaklık -1 °C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma sonunda karışım soğukta 2-3 saat daha ilaveten karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının pH'sı sodyum karbonat ile ~6,5'a ayarlandı. Çöken madde cam krozedden süzülerek toplandı, saf su ile 2-3 kez yıkandı, etilasetat-petrol eteri karışımında yeniden kristallendirildi, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 8,0 g, verim: %40, e.n. : 194 °C.



Şekil 41. 2-Hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazil] benzaldehit'in sentez reaksiyonu, (1).

2.3.2. 2-Hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksim sentezi, H₂L¹, (2)

100 mL'lik balona hidroksilaminhidroklorür (0,4 g; 5,9 mmol), 2-Hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldehit (0,5 g; 1,8 mmol) ve 20 mL piridin ilave edildi. Oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Su-buz karışımı (150 mL) üzerine ilave edildi. Çöken madde cam krozedden süzülerek toplandı, saf su ile 2-3 kez yıkandı, etilasetat-petrol eteri karışımında yeniden kristallendirildi, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 0,348g, verim: %67, e. n. : 202 °C.

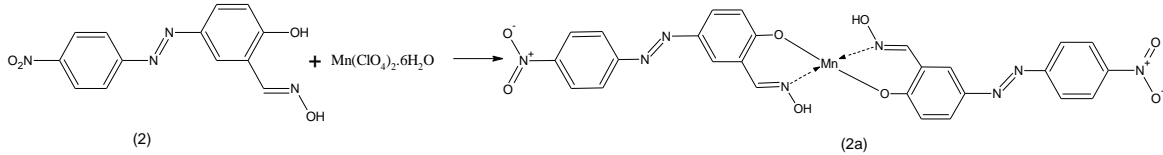


Şekil 42. H_2L^1 (2)'nin sentez reaksiyonu.

2.3.3. 2-Hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksim, H_2L^1 'nin Metal Komplekslerinin Sentezi

2.3.3.1. $[Mn(HL^1)_2]$, (2a) kompleksinin sentezi

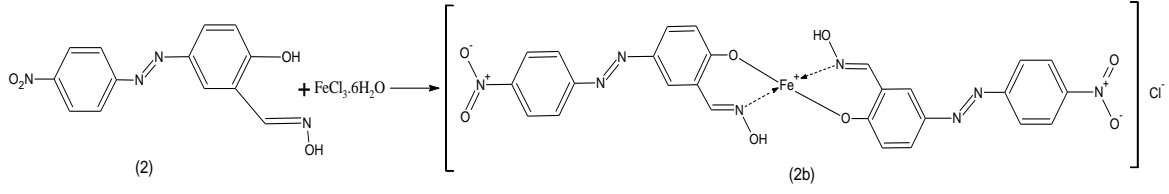
2-Hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksim (100 mg; 0.34 mmol) 20 mL alkolde oda sıcaklığında çözüldü. Açık kırmızı renkli çözelti üzerine $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (64mg; 0.17 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Renk değişimi gözlenmedi. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=2,09). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH_3 çözeltisiyle nötralleştirildi. Çöken tuğla kırmızısı mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında $CaCl_2$ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 100 mg, verim: %92, e. n. : 229 °C.



Şekil 43. $[Mn(HL^1)_2]$, (2a)'nin sentez reaksiyonu.

2.3.3.2. $[Fe(HL^1)_2]Cl$, (2b) kompleksinin sentezi

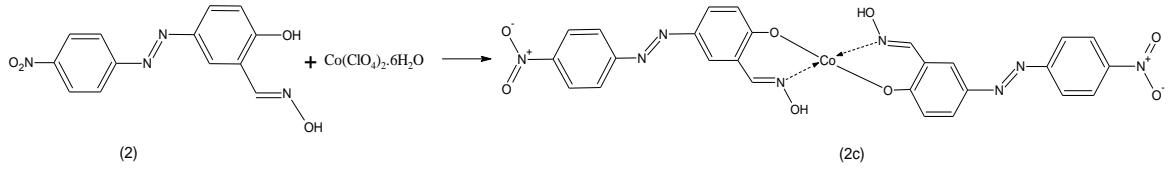
2-Hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksim (100 mg; 0.34 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Üzerine $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (50mg; 0.19 mmol) 'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Renk ilave ile birlikte koyu siyah oldu. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=2.09). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH_3 çözeltisiyle nötralleştirildi. Çöken koyu yeşil mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında $CaCl_2$ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 93 mg, verim: %83, e. n. : 285 °C.



Şekil 44. $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2]\text{Cl}$, (2b)'nin sentez reaksiyonu.

2.3.3.3. $[\text{Co}(\text{HL}^1)_2]$, (2c) kompleksinin sentezi

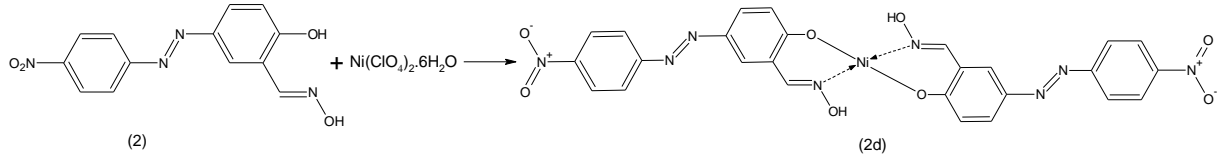
2-Hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksım (100 mg; 0.34 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Açık kırmızı renkli çözeltiye $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (68mg; 0.18 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Renk değişimi gözlenmedi. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=1,51). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH_3 çözeltisiyle nötrleştirildi. Çöken vişne rekli mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 104 mg, verim: %94, e. n. : 229 °C.



Şekil 45. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]$, (2c) sentez reaksiyonu.

2.3.3.4. $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$, (2d) kompleksinin sentezi

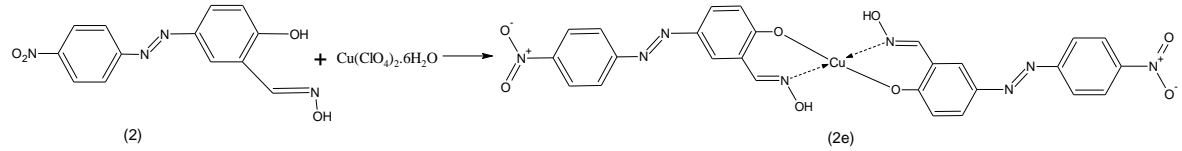
2-Hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksım (90 mg; 0.31 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Bu çözeltiye $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (59 mg; 0.16 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=2.72). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH_3 çözeltisiyle nötrleştirildi. Bu esnada çöken kahve renkli mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 78 mg, verim: %82, e.n. :240 °C.



Şekil 46. $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$, (2d)'nin sentez reaksiyonu.

2.3.3.5. $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2]$, (2e) kompleksinin sentezi

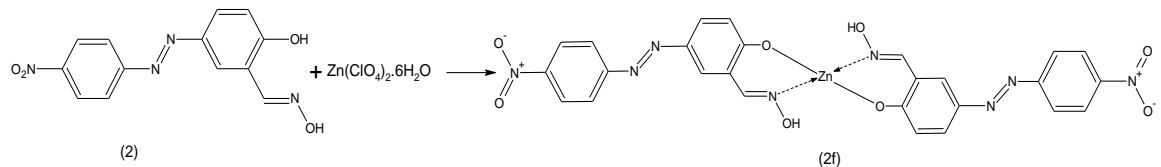
2-Hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksım (88 mg; 0.30 mmol) 'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=2,59). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH_3 çözeltisiyle nötrleştirildi. Bu esnada çöken açık yeşil mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce etüvde $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 gün süre ile sonra CaCl_2 üzerinde vakumlu desikatörde kurutuldu. Ürün: 78 mg. verim: %82, e.n. : $273\text{ }^\circ\text{C}$



Şekil 47. $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2]$, (2e) sentez reaksiyon

2.3.3.6. $[\text{Zn}(\text{HL}^1)_2]$, (2f) kompleksinin sentezi

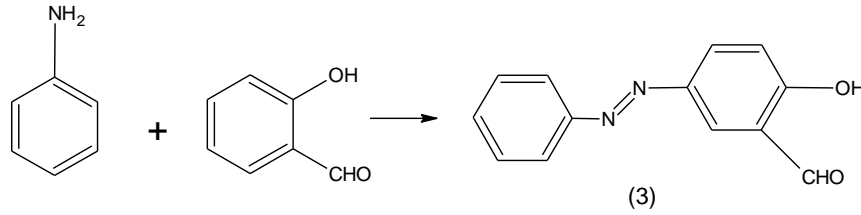
2-Hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazo]benzaldoksım (83 mg; 0.29 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Üzerine $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (56mg; 0.15 mmol) 'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=2.62). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH_3 çözeltisiyle nötrleştirildi. Çöken açık kırmızı mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 75 mg, verim: %81, e. n. : $>300\text{ }^\circ\text{C}$.



Şekil 48. $[\text{Zn}(\text{HL}^1)_2]$, (2f)'nin sentez reaksiyonu.

2.3.4. 2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldehit sentezi, (3)

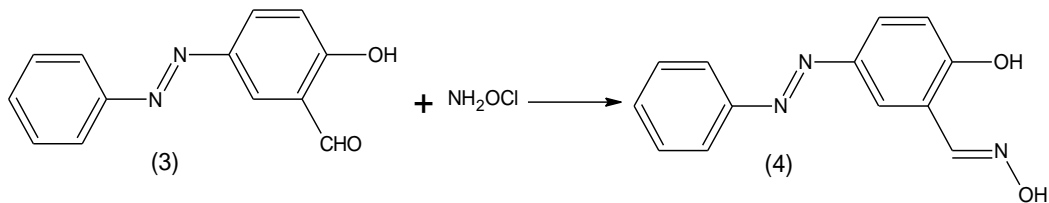
Anilin (7,8 mL; 84 mmol) reksiyon hücresine alındı ve üzerine 42 mL %25'lik hidroklorikasit çözeltisi (d=1,12 g/mL) ilave edildi. Karışım -5 °C/-1 °C sıcaklığa kadar soğutuldu. Daha sonra bu soğuk çözeltiliye sodyum nitritin (5,03 g; 72 mmol) 20 mL saf sudaki çözeltisi sıcaklık -1 °C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş damlatıldı ve karışım soğukta yarım saat daha ilaveten karıştırıldı (Çözelti A). Sodyum hidroksitin (2,94 g, 80 mmol) 40 mL saf sudaki çözeltisine salisilaldehitin (8,52 mL,81 mmol) 10 mL etil alkoldeki çözeltisi ilave edildi ve çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı (Çözelti B). Salisilaldehitin sodyum tuzu çözeltisi (Çözelti B) hücreye alındı ve çözelti A, sıcaklık -1 °C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma sonunda karışım soğukta 2-3 saat daha ilaveten karıştırıldı. Daha sonra reksiyon karışımının pH'sı sodyum karbonat ile ~7,0'a ayarlandı. Çöken madde cam krozedden süzülerek toplandı, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 5,2 g, verim: %28, e.n.: 121°C.



Şekil 49. 2-Hydroxy-5-[(E)-phenyldiazenyl]benzaldehyde'in sentez reaksiyonu (3).

2.3.4.1. 2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldoksim Sentezi H₂L²,(4)

100 ml balon hidroksilaminhidroklorür (0,93 g; 13 mmol), 2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldehit (1,0 g; 4,4 mmol) ve 20 mL piridin ilave edildi. Oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı su-buz karışımı (150 mL) üzerine ilave edildi. Çöken madde cam krozedden süzülerek toplandı, saf su ile 2-3 kez yıkandı, etilasetat-petrol eteri karışımında yeniden kristallendirildi, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 0,998 g, verim: %94, e.n. : 155°C.

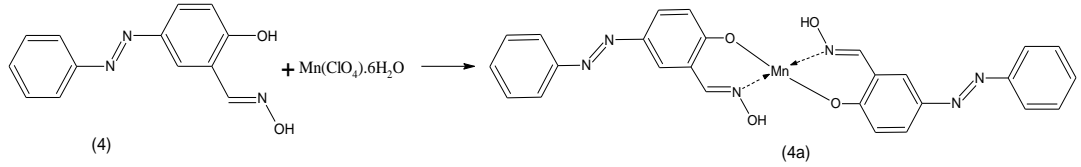


Şekil 50. H₂L², (4)'ün sentez reaksiyonu.

2.3.5. 2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim, H₂L²'nin metal komplekslerinin sentezi

2.3.5.1. [Mn(HL²)₂], (4a) kompleksinin sentezi

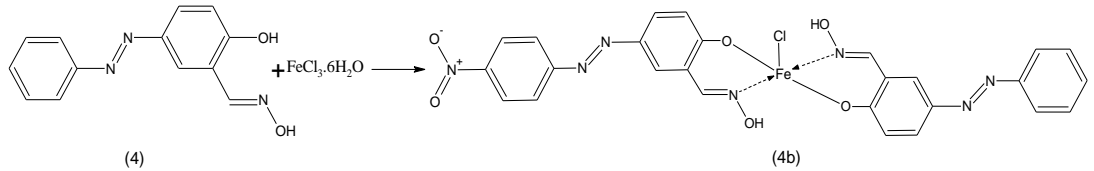
2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (100 mg; 0.41 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Üzerine Mn(ClO₄)₂.6H₂O (76mg; 0.21 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=3,1). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH₃ çözeltisiyle nötralleştirildi. Bu esnada çöken yeşil renkli mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 87 mg, verim: %77, e.n. : 261 °C



Şekil 51. [Mn(HL²)₂], (4a)'nin sentez reaksiyonu

2.3.5.2. [Fe(HL²)₂Cl], (4b) kompleksinin sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (100 mg; 0.41 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Üzerine FeCl₃.6H₂O (84mg; 0.21 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=2,52). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH₃ çözeltisiyle nötralleştirildi. Bu esnada çöken koyu yeşil renkli mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 101 mg, verim: %72, e.n. : 260 °C.

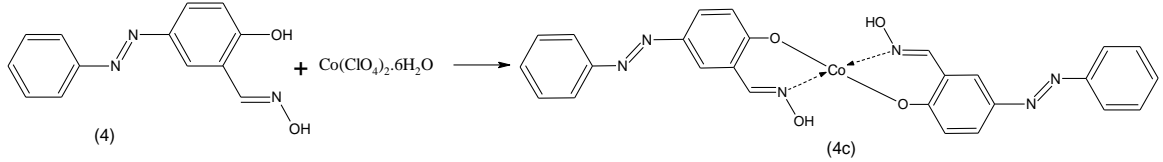


Şekil 52. [Fe(HL²)₂Cl], (4b)'nin sentez reaksiyonu.

2.3.5.3. [Co(HL²)₂], (4c) kompleksinin sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (100 mg; 0.41 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Üzerine Co(ClO₄)₂.6H₂O (73mg; 0.21 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Bu sürenin

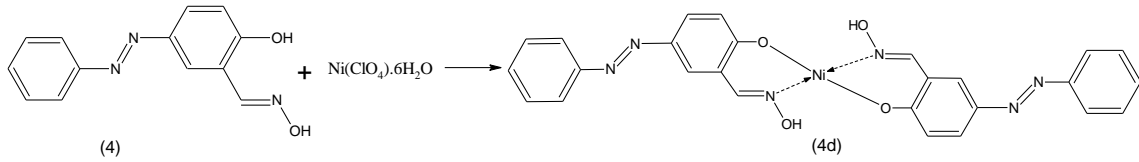
sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=3,6). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH₃ çözeltisiyle nötrleştirildi. Bu esnada çöken kahve renkli mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:110 mg. verim: %97, e.n. : 296 °C.



Şekil 53. [Co(HL²)₂], (4c)'nin sentez reaksiyonu

2.3.5.4. [Ni(HL²)₂], (4d) kompleksinin sentez

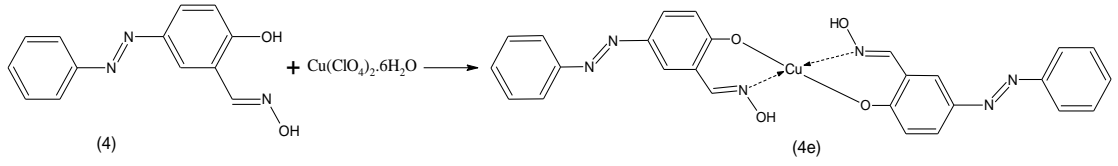
2-Hydroxy-5-[(E)-(4-phenyl)diazenyl]benzaldehyde oxime (100 mg; 0.41 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Üzerine Ni(ClO₄)₂·6H₂O (76mg; 0.21 mmol) 'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=3,1). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH₃ çözeltisiyle nötrleştirildi. Bu esnada çöken koyu yeşil renkli mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:80 mg, verim: %71, e.n. : 270 °C



Şekil 54. [Ni(HL²)₂], (4d)'nin sentez reaksiyonu

2.3.5.5. [Cu(HL²)₂], (4e) kompleksinin sentez

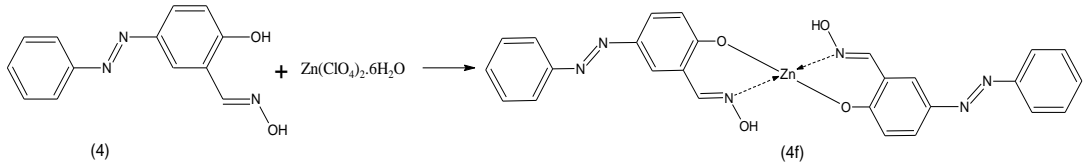
2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldoksim (100 mg; 0.41 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Üzerine Cu(ClO₄)₂·6H₂O (78mg; 0.21 mmol) 'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=4,1). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH₃ çözeltisiyle nötrleştirildi. Bu esnada çöken koyu sarı renkli mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:95 mg. verim: %83, e.n. : 246 °C



Şekil 55. $[\text{Cu}(\text{HL}^2)_2]$, (4e)'nin sentez reaksiyonu

2.3.5.6. $[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2]$, (4f) kompleksinin sentez

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksım (100 mg; 0.41 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Üzerine $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (78mg; 0.21 mmol) 'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=3,3). Asidik olan bu çözelti seyreltik NH_3 çözeltisiyle nötrleştirildi. Bu esnada çöken sarı renkli mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 2 gün süre ile 70°C 'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:66 mg, verim: %59, e.n. : 263°C

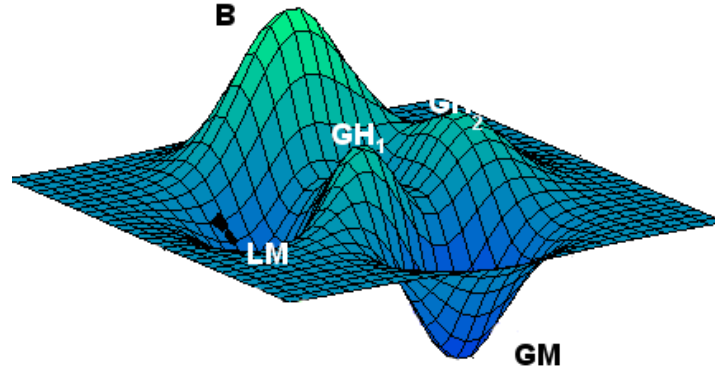


Şekil 56. $[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2]$, (4f)'nin sentez reaksiyonu

2.3.6. Teorik Hesaplamalar

Yapıları daha detaylı olarak ortaya koymak ve spektrumların daha doğru yorumlanabilmesi için sentezlenen bileşiklerden H_2L^1 (2) ligandının geometrik optimizasyonları, IR spektrumları ve UV-vis spektrumları teorik olarak çalışıldı. Yapılan hesaplamalarda moleküler mekanik (MM), Hartree-Fock, DFT ve TD-DFT metotları kullanılmıştır. Hesaplama prosedüründe global minimum değerlere ulaşabilmek için detaylı konformasyon analizleri yapılmış, en uygun konformer UFF kuvvet alanı ile optimize edilmiş daha sonra elektronik yapıyı detaylı incelemek için DFT çalışmaları yapılmıştır. Hibrit DFT yöntemlerinden metal kompleksleri için BPW91/6-31G ve ligandlar için B3LYP/6-31G-- teori seviyesi seçilmiştir. Burada B3LYP; Lee, Yang ve Parr (LYP) korelasyonlu Becke'nin üç parametrelili hibrit değişim fonksiyonunu, 6-31G split valens double-zeta baz setini, -- ise d,p orbitallere polarizasyon fonksiyonununun uygulandığını göstermektedir. Moleküler Mekanik yöntemler ile elde edilen yapılar DFT çalışmaları için başlangıç geometrilerini oluşturmaktadır ve başlangıç geometrisi lokal ya

da global minimum değerlere ulaşabilir. Şekil 57'da hesaplama prosedürü boyunca gerçekleşebilecek enerji durumları özetlenmiştir. Şekilde, başlangıç enerjisi (B) optimizasyon süresince düşmekte ve örneğin B-GH₁ ya da B-GH₂ arasında minimum değerlere ulaşabilmektedir. Bu lokal minimumlar, başlangıç halinden daha düşük enerjili oldukları için optimizasyon durabilir, bunu engellemek için frekans hesaplamaları yapan moleküler mekanik algoritmaları geliştirilmiştir (Newton-Rapson modeli gibi). Bu lokal minimumların DFT hesaplamaları için yanlış sonuçların eldesine neden olur. Bu durumu engellemek için yapılan her DFT optimizasyonu sonrasında frekans hesaplamaları (Hessian hesaplamaları) yapılmalıdır.



Şekil 57. Lokal ve global minimumlar

Bu hesaplamalar sonucunda çıkacak olan hayali frekanslar (Imeginary Frequancies) yapının geçiş hali ya da minimum enerji hali hakkında bilgi vermektedir.

Teorik hesaplamalar Linux tabanlı, Ubuntu 10.04 işletim sistemli iki adet masaüstü bilgisayar (Intel Core2Quad Core ve Intel Core2Duo) ile paralel altı çekirdek ile gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada dördü organik, onikisi kompleks olmak üzere toplam 16 bileşik sentezlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında, oksim ligandlarının organik sentez yönteminin orijinal olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen iki oksim ligandının analitik bir çalışmada bazı metal iyonlarının analizinde analitik bir reaktif olarak kullanılabilirliğinin araştırıldığı görülmüştür. Koordinasyon kimyası açısından çalışmalar orjinaldir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, UV-vis, ¹H-NMR, kütle spektroskopisi, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık verileri ile karakterize edilmiştir. Komplekslerin metal içerikleri ICP ile standart bir yöntem uygulanarak ölçülmüştür [60]. Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları ATR ve KBr disk teknikleri kullanılarak alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları ESI (electron spray ionization) tekniği kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan analitik verileri aşağıdaki verimştir.

Tablo 1. **1** ve **2** numaralı bileşiklerin ¹H NMR spektral verileri (ppm) (Ek Şekil 17,18) .

(1), DMSO-d ₆	H ₂ L ¹ (2), DMSO-d ₆
7,152, 7,197 d. (Ar-1H, J=9,0 Hz),	7,062, 7,107 d. (Ar-1H, J=9,0 Hz),
7,990, 8,170 m. (Ar-3H*),	7,855, 7,898 d. (Ar-1H, J=8,6) ,
8,175 s. (Ar-1H),	7,961, 8,006 d. (Ar-2H, J=9,0),
8,338, 8,375 d (Ar-2H, J=7,4 Hz),	8,172 s. (Ar-1H),
10,378 s (1H, H-C=O),	8,166, 8,209 d. (Ar-1H ~ J=8,6**)
11,714 s (1H, Ar-OH)	8,384 s. (Ar-1H, H-C=N),
	11,135 s. (C=N-OH),
	11,552 s. (Ar-OH)

*Aromatik protona ait singlet ile dublet çakışmıştır.**Azometin protonunun singeti ile aromatik protonun dubleti çakıştığı için etkileşim sabiti kesin olarak belirlenemedi.

Tablo 2. **3** ve **4** numaralı bileşiklerin ¹H NMR spektral verileri (ppm) (Ek Şekil 19,20) .

(3), DMSO-d₆	H₂L², (4), DMSO-d₆
7,156, 7,209 d. (Ar-1H, J=8,6 Hz), 7,541- 7,576 m .(Ar-3H*) t (Ar-3H), 7,832, ~7,870 d. (Ar-2H, ~J=7,6 Hz), 8,058, 8,103 d/d.d (Ar-1H, J=9,0 Hz), 8,168-8,177 s. (Ar-1H), 10,357 bs (H-C=O) 11,527 s (Ar-OH)	7,053, 7,096 d. (Ar-1H, J=8,6 Hz), 7,527, 7,564 m.** (Ar-3H, J=7,4 Hz), 7,814, 7,851 m.** (Ar-3H, J=7,4 Hz), 8,82 bs. (Ar-1H), 8,406 s (1H, H-C=N), 11,540 s (1H, C=N-OH) *** (Ar-OH)

*Aromatik proton dubleti ile singleti çakışmıştır.

**Aromatik protonların dublet ve triplet çakışmıştır.

***NMR analizleri sırasında dötoro çözücü içerisinde uzun süre bekleyen numunelerde fenolik OH protonlarının döteryum ile yer değiştirdiği tespit edilmiştir.

Tablo 3. [Ni(HL¹)₂], (2d)'nin ¹H NMR spektral verileri (ppm) (Ek Şekil 21).

(2d), DMSO-d₆
7,070, 7,113 d. (Ar-2H, J=8,6 Hz), 7,883, 7,920 d. (Ar-4H, J=7,4 Hz), 7,988, 8.029 d. (Ar-2H, J=8,2), 8,183 s (2H, Ar-2H), 8,373, 8.412 s+d (2H, HC=N Ar-4H, J=7,8), 11,478 s (2H, C=N-OH)

Tablo 4. Azo boyar ligantları ve komplekslerinin elektronik geçişleri(Ek Şekil 22-25).

BİLEŞİK	λ_{\max} , nm ($\sim M^{-1}cm^{-1}$) DMF de	GEÇİŞ	GEOMETRİ
$H_2L^1(2)$	607 (3480), 387(18900), 302(13930), 269 (12470)	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	-
$[Mn(HL^1)_2]$, (2a)	470(19720), 395 (17010), 271 (17050)	d-d/LMCT $\pi \rightarrow \pi^*$	Tetrahedral
$[Fe(HL^1)_2]Cl$, (2b)	871 (444) 519 (13020), 356 (8160), 315 (18240), 274 (27160)	d-d LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Tetrahedral
$[Co(HL^1)_2]$, (2c)	497 (15290), 385 (15860), 274 (15720)	d-d/LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Bozulmuş Tetrahedral
$[Ni(HL^1)_2]$, (2d)	501 (4330), 388 (7670), 312 (10970), 268 (12470)	d-d/LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Karedüzlem
$[Cu(HL^1)_2]$, (2e)	516 (13070), 375 (6240), 328(6800), 272 (9820)	d-d /LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Karedüzlem/ Bozulmuş karedüzlem
$[Zn(HL^1)_2]$, (2f)	472(16010), 392 (16561), 312 (10970) ,268 (12690)	LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Tetrahedral
$H_2L^2(4)$	396(30080) 359 (39820), 334(33240), 313 (38410), 296 (39810)	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	-

Tablo 4'ün devamı.

[Mn(HL ²) ₂], (4a)	505(38570), 390 (12710), 382 (12490), 338 (11910), 283 (9180), 273 (9040)	d-d/LMCT (n→ π*) π → π*	Tetrahedral
[Fe(HL ²) ₂ Cl], (4b)	609(26240), 417 (13160), 364 (13180), 358(13160), 331 (12130), 274 (10930)	d-d/LMCT ,(n→ π*), π → π*	Bozulmuş kare piramit
[Co(HL ²) ₂], (4c)	589(29990) 436 (51700), 350 (40100), 270(37900)	d-d/LMCT (n→ π*) n→ π* π → π*	Tetrahedral
[Ni(HL ²) ₂], (4d)	498(37290) 392 (67950), 365 (77650), 359 (77800),	d-d/LMCT (n→ π*) π → π*	Kare Düzlem
[Cu(HL ²) ₂], (4e)	449 (10080), 389 (12690), 357(10560), 272 (9170)	d-d/LMCT (n→ π*) π → π*	Bozulmuş karedüzlem
[Zn(HL ²) ₂], (4f)	469(33180) 418 (10420), 411 (10640), 281 (63700), 269 (64350)	LMCT (n→ π*) π → π*	Tetrahedral

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm-1) (Ek Şekil 1-16).

BİLEŞİK	v(OH)	v(N-OH)	v(N=N)	v(C-O)	v(C=N)	v(C=O)	v(NO₂)	v(C-N)	v(M-O)	v(M-N)
(1)	3180	-	1482	1277	-	1662	1514,1341	1514	-	-
H ₂ L ¹ , (2)	3120	3361	1488	1271	1603	-	1512,1336	1512	-	-
[Mn(HL ¹) ₂], (2a)	-	3360	1488	1271	1600	-	1513,1338	1513	512	473
[Fe(HL ¹) ₂]Cl, (2b)	-	3392	1472	1205	1587	-	1516,1338	1516	526	418
[Co(HL ¹) ₂], (2c)	-	3483	1476	1231	1603	-	1515,1338	1515	539	484
[Ni(HL ¹) ₂], (2d)	-	3358	1488	1271	1604	-	1513,1337	1513	527	474
[Cu(HL ¹) ₂], (2e)	-	3234	1473	1230	1606	-	1509,1336	1522	500	471
[Zn(HL ¹) ₂], (2f)	-	3420	1473	1260	1604	-	1515,1340	1515	519	488
(3)	3185	-	1477	1245	-	1659	-	-	-	-
H ₂ L ² (4)	*	3404	1481	1224	1633	-	-	-	-	-
[Mn(HL ²) ₂], (4a)	-	3171	1464	1227	1592	-	-	-	517	476

Tablo 5'in devamı.

[Fe(HL ²) ₂ Cl], (4b)	-	3171	1463	1231	1592	-	-	-	523	423
[Co(HL ²) ₂], (4c)	-	3149	1465	1228	1594	-	-	-	554	488
[Ni(HL ²) ₂], (4d)	-	3395	1474	1227	1643	-	-	-	510	495
[Cu(HL ²) ₂], (4e)	-	3180	1475	1229	1645	-	-	-	535	490
[Zn(HL ²) ₂], (4f)	-	3180	1476	1231	1637	-	-	-	519	476

*Belirlenemedi

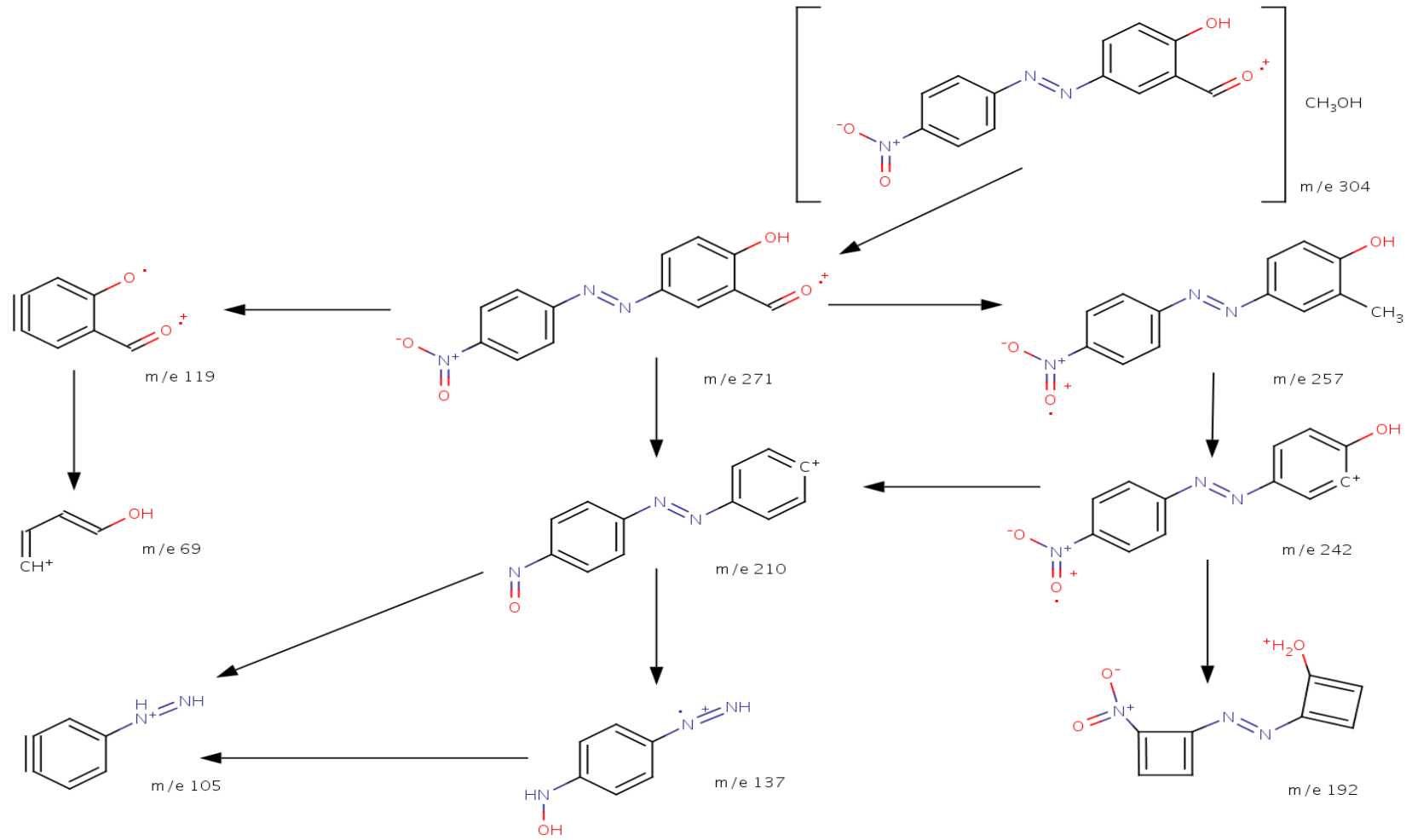
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel özellikleri

BİLEŞİK	Renk	% Verim	E.N (°C)	[M⁺]	μ_{eff}	Δf	%METAL TEORİK	%METAL DENEYSEL
(1)	Kahverengi	%40	194	304 ^a	-	-	-	-
H ₂ L ¹ , (2)	Kırmızı	%67	202	287 ^b	-	-	-	-
[Mn(HL ¹) ₂], (2a)	Tuğla kırmızısı	%92	229	536 ^c	4,99	3	8,79	8,38
[Fe(HL ¹) ₂]Cl, (2b)	Koyu yeşil	%83	285	749 ^d	4,58	85	8,46	8,68
[Co(HL ¹) ₂], (2c)	Vişne rengi	%94	229	711 ^e	3,47	11	9,36	8,95
[Ni(HL ¹) ₂], (2d)	Kahverengi	%82	240	*	Dia	9	9,33	9,54
[Cu(HL ¹) ₂], (2e)	Açık kahverengi	%82	273	333 ^f	1,81	4	10,02	9,66
[Zn(HL ¹) ₂], (2f)	Açık kırmızı	%74	300	334 ^g	Dia	6	10,29	10,28
(3)	Kahverengi	%28	121	227 ^h	-	-	-	-
H ₂ L ² , (4)	Sarı	%94	155	242 ⁱ	-	-	-	-
[Mn(HL ²) ₂], (4a)	Yeşil	%77	261	599 ^j	4,89	5	10,26	9,68
[Fe(HL ²) ₂]Cl, (4b)	Koyu yeşil	%84	260	519 ^k	5,12	8	9,73	9,91

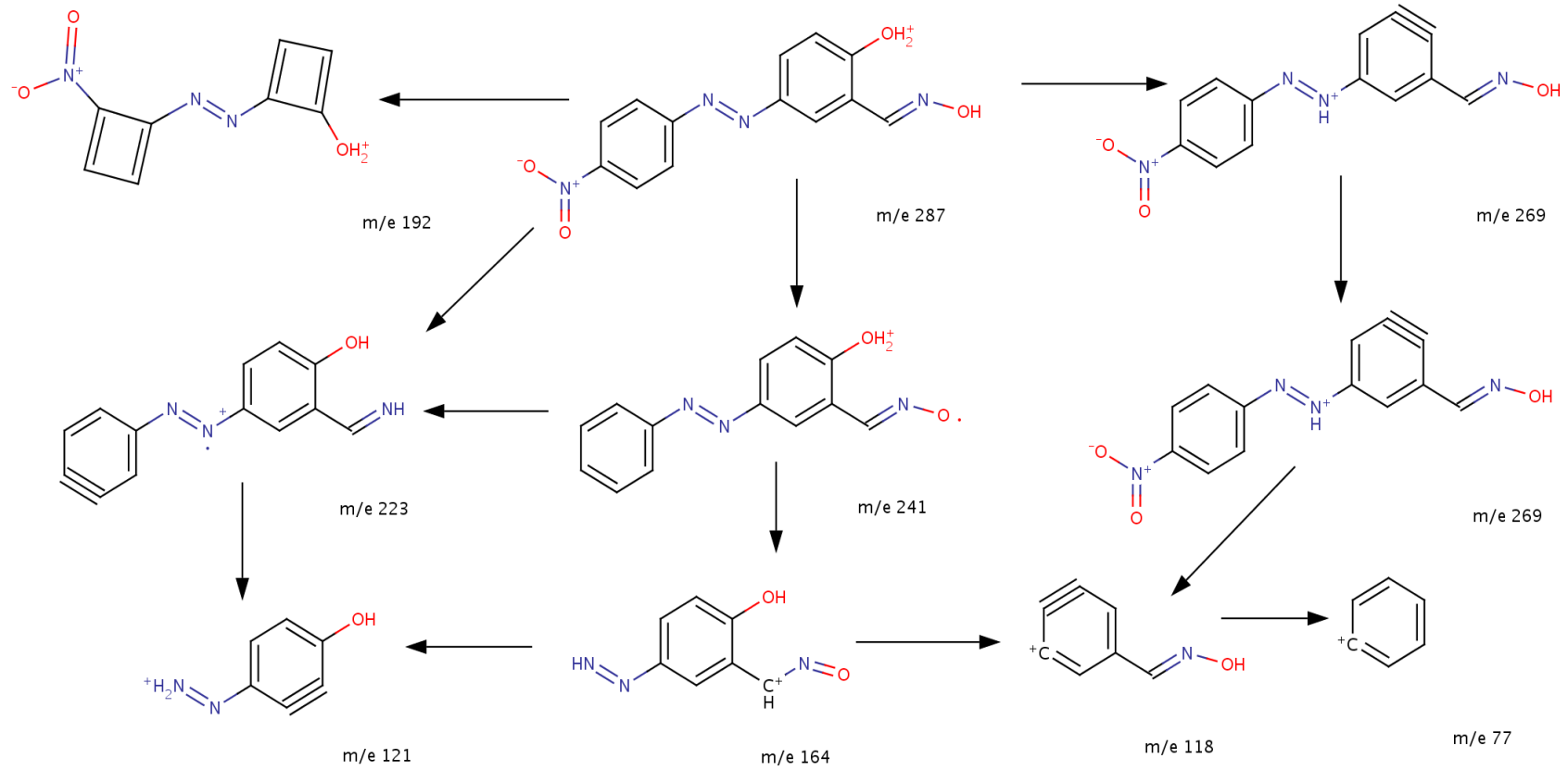
Tablo 6'nın devamı.

[Co(HL ²) ₂], (4c)	Koyu kahverengi	%97	296	*	4,14	6	10,93	10,49
[Ni(HL ²) ₂], (4d)	Yeşil	%71	270	539 ^l	Dia	4	10,88	10,39
[Cu(HL ²) ₂], (4e)	Sarı	%83	246	548 ^m	2,05	3	11,79	11,84
[Zn(HL ²) ₂], (4f)	Turuncu	%57	263	384 ⁿ	Dia	9	12,31	12,09

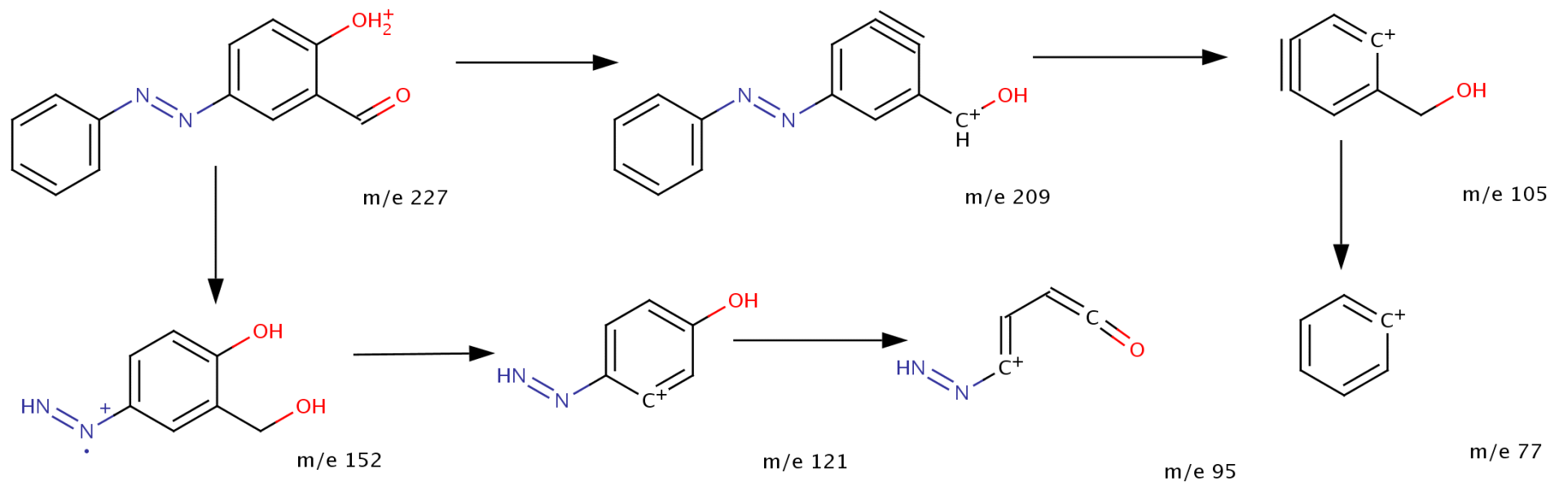
a : [M+CH₃OH], b: [M+H⁺], c : [M+H-2NO], d: [M+3CH₃CN-2H₂O], e: [M+2CH₃CN], f: [M-C₁₃H₉O₅N₄], g: [M-C₁₃H₉O₅N₄], h: [M+H], i=[M+H, j=[M+CH₃CN+Na]], k=[M +H-H₂O], l=[M], m=[M-OH +Na], n=[M+3H-2C₆H₅N-2OH], *: İyonlaşmadı. Dia: Diamanyetik, Molar iletkenlik ölçümleri DMF çözücüsünde yaklaşık 10⁻⁴M konsantrasyondaki çözeltilerde kaydedilmiştir. Değerler (Ω⁻¹mol⁻¹cm²) birimin



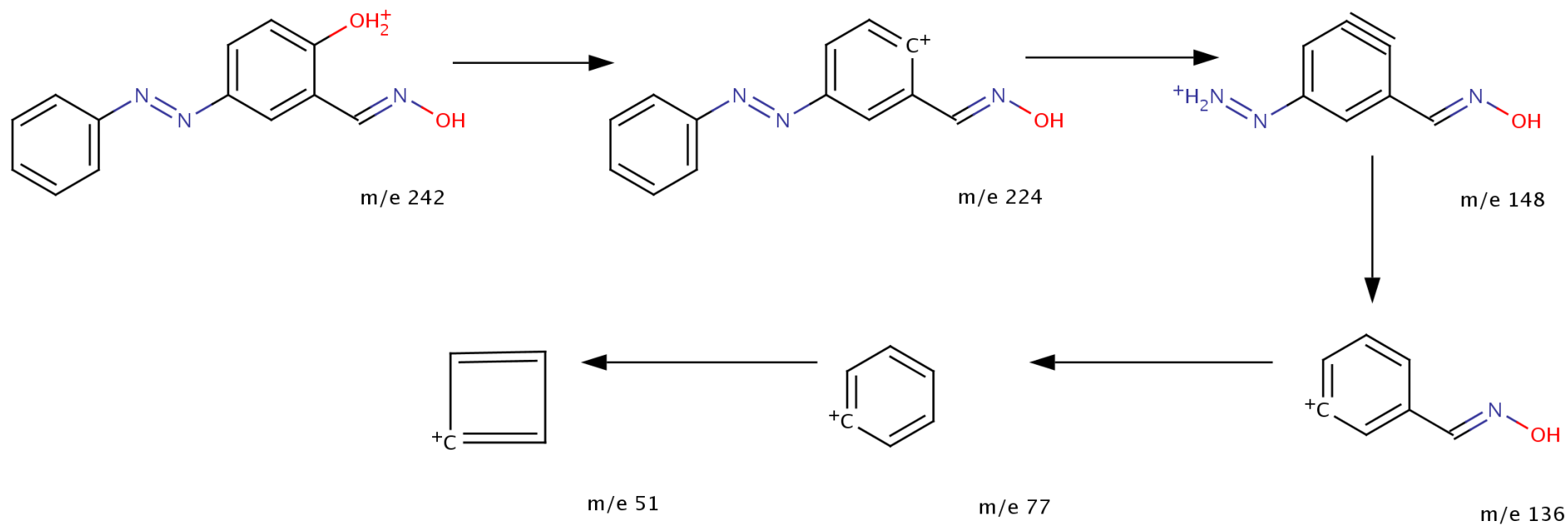
Şekil 58. (1)'in kütle spektrumunda (LC MS MS) gözlenen şematik fragmentasyon.



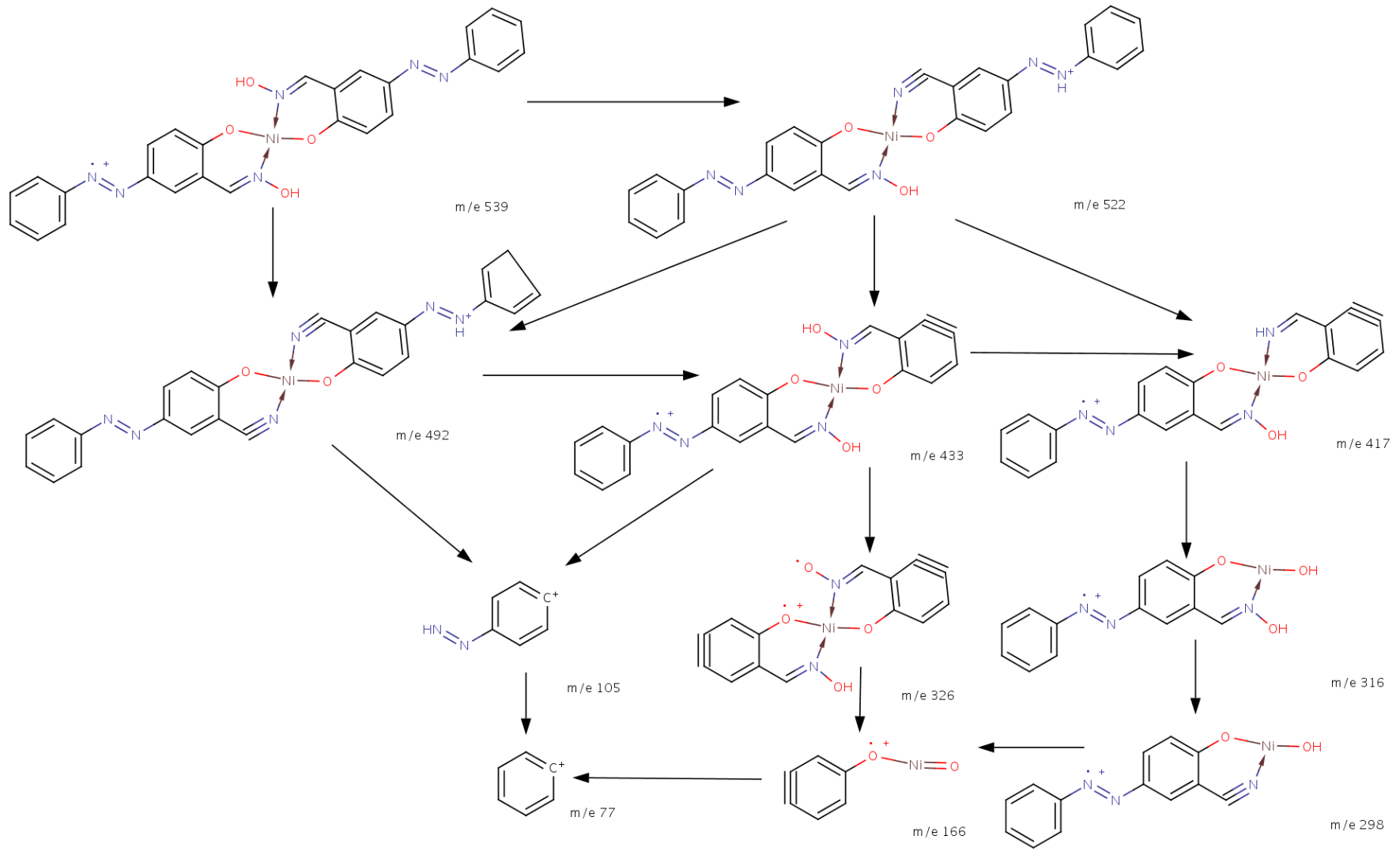
Şekil 59. $H_2L^1(2)$ 'in kütle spektrumunda (LC MS MS) gözlenen şematik fragmentasyon



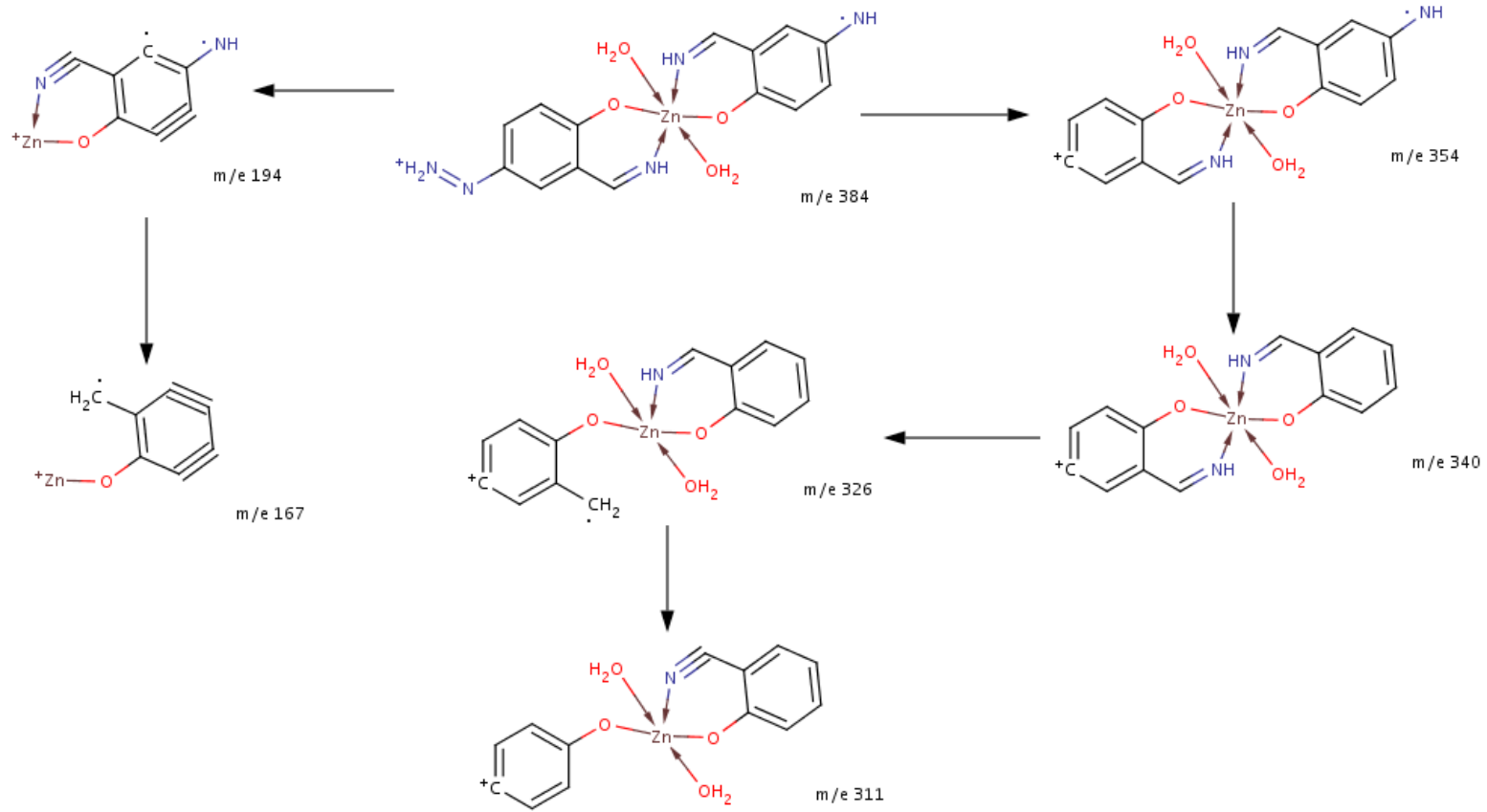
Şekil 60. Bileşik (3)'ün kütle (LC MS MS) spektrumunda gözlenen şematik fragmentasyon



Şekil 61. H_2L^2 , (4)'ün kütle (LC MS MS) spektrumunda gözlenen şematik fragmentasyon



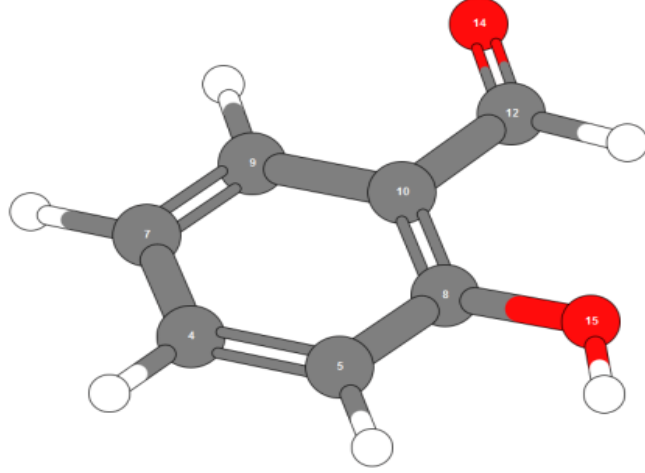
Şekil 62. (4d) 'nin kütle spektrumunda (LC MS MS) gözlenen şematik fragmentasyon.



Şekil 63. (4f)'nin kütle spektrumunda (LC MS MS) gözlenen şematik fragmentasyon.

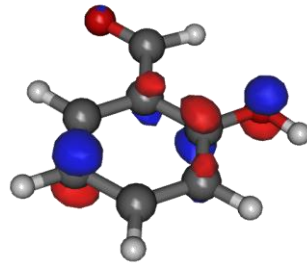
3.2. Teorik Çalışma

Yapılan çalışmada salisilaldehitin yönlendirici etkisini açıklamak için sınır orbital teorisi incelemeleri yapılmış ve molekül orbitallere atomik orbitallerin katkıları salisil aldehit molekülünün optimize edilmiş yapısı ve atomların sıra numaraları verilmiştir.



Şekil 64. Salisil aldehit molekülünün yapısı ve atomların gösterim numaraları

Salisilaldehit molekülünün reaksiyonlarında hidroksil süstitüentine para konumundan yerdeğiştirme reaksiyonları verdiği bilinmektedir [51]. Fukui sınır orbital teorisine göre, süstitüsyon reaksiyonlarında orbital simetrisi önemli değildir ve bir molekülün HOMO ya da HOMO'ya çok yakın enerji seviyesindeki orbitali bir diğer molekülün LUMO orbitali ile etkileşime girer. Bu yüzden teorik olarak bu durum incelenmiş ve optimize geometrinin HOMO orbital görüntüsü verilmiştir.



Şekil 65. Salisilaldehit molekülünün optimize yapısı ve moleküler orbitalleri (görüntüleme değeri= 0, 1 a.u.)

Her bir moleküler orbitaldeki Mulliken atomik yoğunlukları incelenmiş ve HOMO orbitaline ait orbital etkinlikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 7. Salisilaldehit molekülünün HOMO orbitaline atomların katkıları

ATOM	ORBİTAL ETKİNLİĞİ	% KATKI
1	0.002357	0,1
2	0.000304	0,0
3	0.000728	0,0
4	0.094727	4,7
5	0.227527	11,4
6	0.001760	0,1
7	0.526218	26,3
8	0.353926	17,7
9	0.087787	4,4
10	0.256431	12,8
11	0.000265	0,0
12	0.004227	0,2
13	0.000008	0,0
14	0.071473	3,6
15	0.372263	18,6

Orbital etkinlikleri incelendiğinde C7 numaralı karbon atomun HOMO orbitaline katkısı (%26,3) diğer atomlardan oldukça fazladır. Bu veriler ışığında, katılma reaksiyonun hidroksit süstitüentine para pozisyonundan olacağı açıktır. Bu durum NMR verileri ile de desteklenmektedir.

Azo kenetlenme reaksiyonları elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları olduklarından süstitüsyonun gerçekleşeceği atomlar üzerindeki elektron yoğunlukları önemlidir. Bu yüzden salisilaldehit molekülünün Mulliken ve Lowdin elektronik yoğunlukları incelenmiştir ve sonuçlar tabloda verilmiştir.

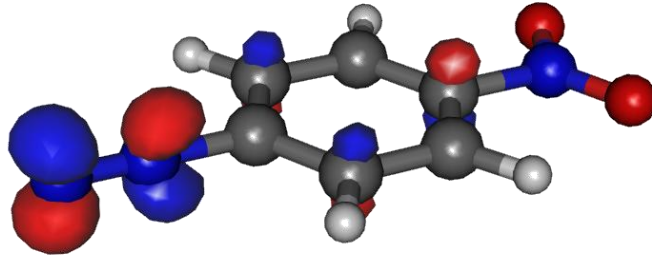
Tablo 8.Salisilaldehit molekülünün Mulliken ve Lowdin elektronik yoğunlukları

ATOM	Mulliken Yoğunluğu	Mulliken Yüğü	Lowdin Yoğunluğu
1 H	0.676624	0.323376	0.764600
2 H	0.902852	0.097148	0.882388
3 H	0.919098	0.080902	0.890069
4 C	6.081752	-0.081752	6.079.581
5 C	6.125539	-0.125539	6.166.981
6 H	0.906886	0.093114	0.886724
7 C	6.088802	-0.088802	6.125.831
8 C	5.707067	0.292933	5.881.996
9 C	6.106894	-0.106894	6.063.912
10 C	5.978287	0.021713	6.085.863
11 H	0.879038	0.120962	0.871875
12 C	5.735226	0.264774	5.906.598

13 H	0.912468	0.087532	0.914520
14 O	8.425491	-0.425491	8.235.150
15 O	8.553976	-0.553976	8243910

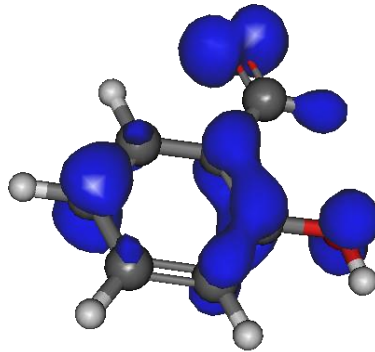
Elektronik yoğunlukları, C5 ve C9 atomları üzerindeki Mulliken elektron yoğunluğunun C7 atomundan fazla olduğunu göstermektedir, sırasıyla -0.125539, -0.106894 ve -0.088802. Ancak C5 atomunun HOMO orbitaline katkısı %11,4 ve C9 atomunun katkısı %4,4'dür. Bu yüzden C5 ve C9 atomları üzerinden gerçekleşecek katılmalar yan ürün olarak elde edilmektedir.

Sınır orbitaller teorisi yaklaşımı ile diazonyum kationunun moleküler orbitalleri, B3LYP/6-31G-- teori seviyesinde incelenmiş ve bileşiğin LUMO orbitallerinin azo grubu azotlarının π - orbitallerinde bulunduğu belirlenmiştir.

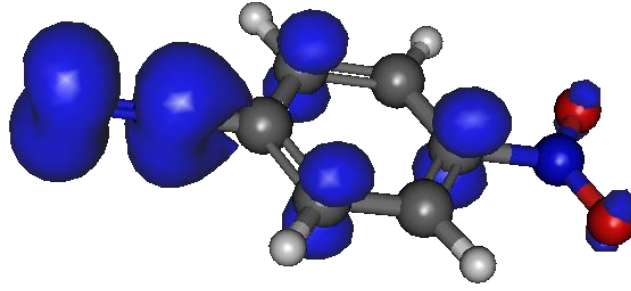


Şekil 66. Nitro anilin türevi diazo bileşiğinin LUMO orbital görüntüsü (görüntüleme değeri:0,1 a.u.)

İki bileşiğin Fukui Fonksiyonları Gabedit programı ile hesaplanmış ve verilmiştir.



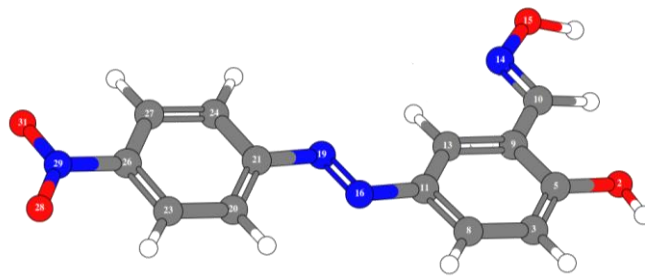
Şekil 67. Salisil aldehit molekülünün görsel Fukui Fonksiyonu sonucu



Şekil 68. Diazo bileşiğinin görsel Fukui Fonksiyonu sonucu

Fukui Fonksiyonu sonucunda olası kenetlenme bölgelerin açıkça görülmektedir. Salisil aldehit molekülünde fenolik oksijene para konumundan kenetlenme teorik ve deneysel veriler ile uyum içerisindedir.

Sentezlenen H_2L^1 ligandının yapısı Avagadro programı ile UFF kuvvet alanı uygulanarak optimize edilmiş daha sonra elektronik yapı B3LYP-631G-- teori seviyesinde incelenmiştir. Öncelikle yapı DFT teori seviyesinde optimize edilmiş ve yapının kararlı hal olup olmadığı yapılan Hessian hesaplamalarında Hayali Frekanslar (Imaginary Frequency) gözlenmemesi ile doğrulanmıştır. Hessian hesaplamaları sonucunda sistem için elde edilen negatif özdeğerler (eigenvalue) geçiş hallerini gösterir [62]. Daha sonra aynı teori seviyesinde yapılan TD-DFT çalışmaları ile 45 singlet haldeki elektron üst enerji seviyelerine uyarılmış ve moleküler orbitaller arasındaki geçişler bulunmuştur. TD-DFT çalışmalarında yapılan singlet hal uyardmaları UV-vis spektrumlarına [63] ve triplet hal uyardmalarının ise floresans spektrumlarına karşılık geldikleri bilinmektedir [64]. Hesaplanan ve deneysel UV-vis spektrumları verilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar bütün hesaplamalar için karşılaştırılmışlardır.



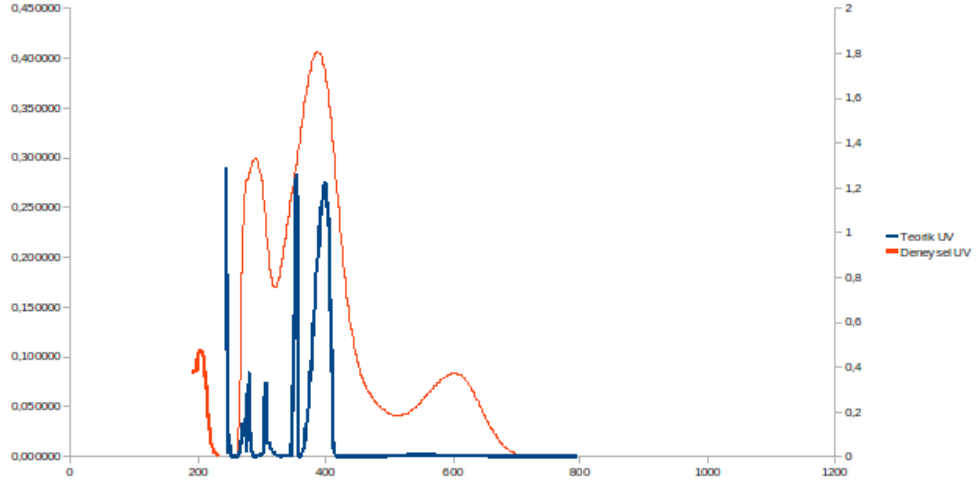
Şekil 69. H_2L^1 (2) ligandının optimize geometrisi.

Sentezlenen H_2L^1 ligantının daha sonraki aşamada kompleksleşme yapabileceği donör atomların belirlenmesinde Mulliken ve Lowdin elektronik yoğunlukları

incelenmiştir. Tablo 3'de görüldüğü gibi O2, O15, N16, N19, O28 ve O31 atomları üzerindeki yük yoğunlukları fazladır. Metal ile kompleksleşme yük yoğunluğunun fazla olduğu atom üzerinden gerçekleşeceği için koordinasyonun bu atomlar üzerinden olacağı açıktır. Bu yaklaşımla, sırasıyla -0,390312 yük yoğunluğuna sahip oksim grubuna ait O15 ve -0,555800 yük yoğunluğuna sahip fenolik O2 atomları üzerinden kompleksleşme olacağı düşünülmektedir. Bu amaçla olası kompleksleşme modları DFT teorisi seviyesinde incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilere göre fenolik O2 atomu üzerinden koordinasyon ile deprotonasyon ve N14 atomu üzerinden koordinasyon gerçekleştiği görülmüştür.

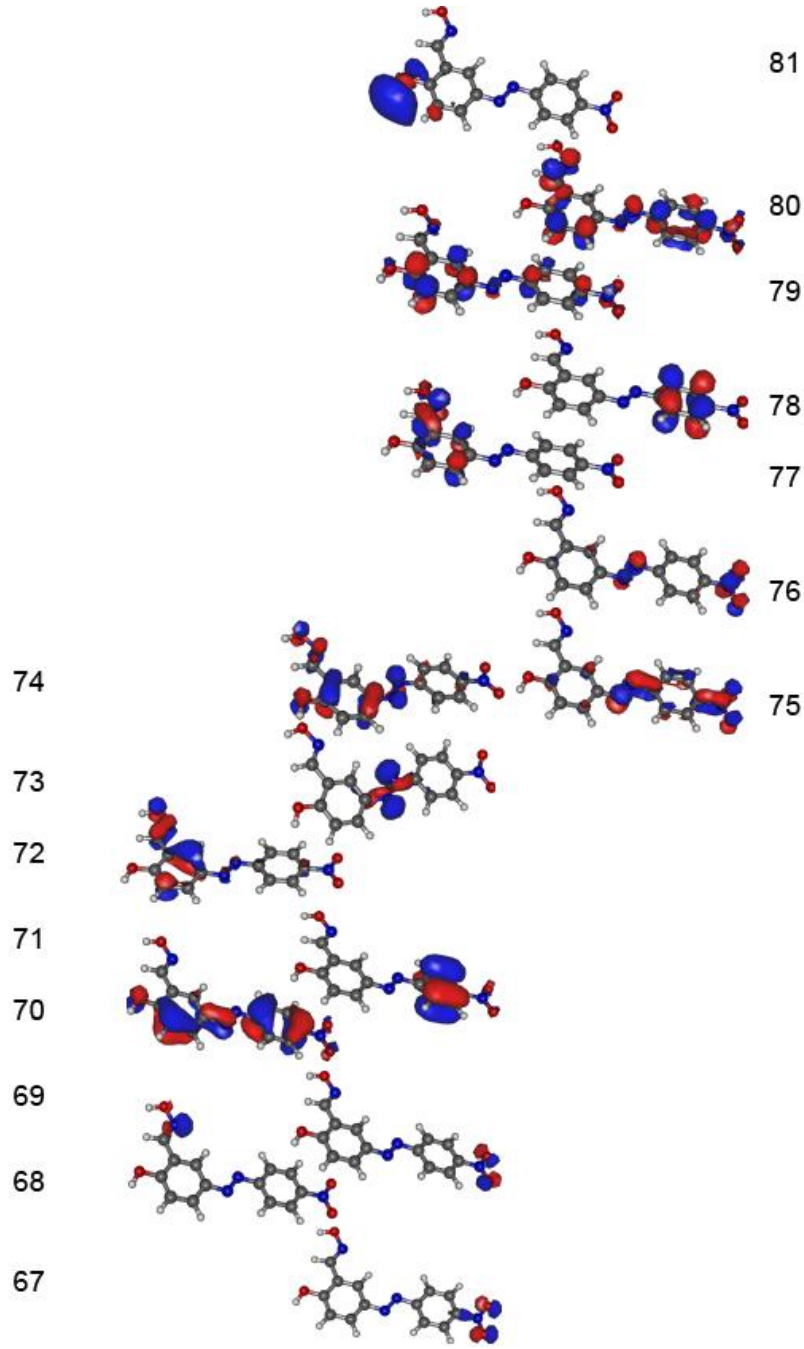
Tablo 9. H₂L¹, (2)'nin Mulliken ve Lowdin elektronik yoğunlukları

Atom	Mulliken Yoğunluğu	Mulliken Yüğü	Lowdin Yoğunluğu
1 H	0.911423	0.088577	0.884950
2 O	8.555800	-0.555800	8.241288
3 C	6.134375	-0.134375	6.164185
4 H	0.672349	0.327651	0.759161
5 C	5.702516	0.297484	5.882914
6 H	0.901626	0.098374	0.899331
7 H	0.891847	0.108153	0.873628
8 C	6.079001	-0.079001	6.079065
9 C	5.949294	0.050706	6.035593
10 C	5.898847	0.101153	6.091446
11 C	5.761892	0.238108	6.005692
12 H	0.697689	0.302311	0.791360
13 C	6.094871	-0.094871	6.068704
14 N	7.137959	-0.137959	7.015370
15 O	8.390312	-0.390312	8.218359
16 N	7.304840	-0.304840	7.068530
17 H	0.855607	0.144393	0.859399
18 H	0.880288	0.119712	0.870813
19 N	7.309998	-0.309998	7.085702
20 C	6.071792	-0.071792	6.097924
21 C	5.737642	0.262358	5.967201
22 H	0.860748	0.139252	0.861535
23 C	6.107969	-0.107969	6.086851
24 C	6.096616	-0.096616	6.094308
25 H	0.882079	0.117921	0.869504
26 C	5.747346	0.252654	5.993947
27 C	6.097802	-0.097802	6.086343
28 O	8.397336	-0.397336	8.248765
29 N	6.614807	0.385193	6.689890
30 H	0.859166	0.140834	0.861061
31 O	8.396164	-0.396164	8.247184



Şekil 70. H₂L¹, (2)'nin deneysel ve TD-DFT hesaplamaları sonucu elde edilen UV-vis spektrumları

UV-vis spektrumlarında elde edilen veriler TD-DFT hesaplamaları incelenip moleküler orbitaller arası elektronik geçişler belirlenmiştir ve aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 71. H₂L¹, (2)'nin moleküler orbitalleri

Sentezlenen H₂L¹ ligandının moleküler orbitalleri verilmiştir. TDDFT hesapları sonucunda moleküler orbitaller arasında gerçekleşen geçişler ve bunları UV-vis spektrumunda karşılıkları Tablo 10'da verilmiştir.

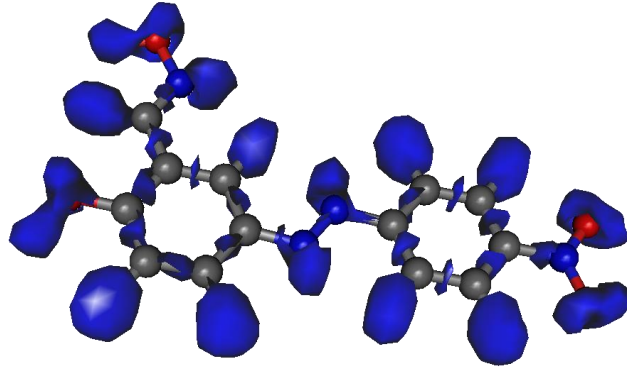
Tablo 10. H₂L¹, (2)'ye ait elektronik geçişlere orbital katkıları

Geçiş	Orbital	Geçiş Katkısı (%)	Dalga Boyu (Hesaplanan)	Salınım Gücü (f)	Dalga Boyu (Deneysel)
1	73-75	80	546	0,0017	602*
	74-75	11			
2	73-75	11	403	0,4120	380*
	74-75	82			
3	72-75	90	357	0,4253	380*
4	69-75	72	349	0,0014	380*
	69-76	23			
5	73-76	74	335	0,0011	380*
	74-76	13			
6	71-75	91	311	0,0190	380*
7	67-75	74	309	0,0026	380*
	67-76	21			
8	74-76	62	307	0,1107	380*
9	73-77	85	302	0,0017	380*
	74-77	13			
10	74-77	43	282	0,1259	280*
	72-76	19			
11	68-75	94	277	0,0013	280*
12	70-75	73	276	0,0940	280*
13	72-76	73	270	0,0480	280*
	74-77	12			
14	73-78	80	251	0,0038	280*
	74-78	15			
15	71-76	89	251	0,01	280*
16	69-75	24	246	0,0006	280*
	69-76	72			
17	72-77	69	245	0,2895	280*
	74-77	12			
18	66-75	80	244	0,0159	230*
19	65-75	82	241	0,0191	230*
20	68-77	93	237	0,0052	230*

*: Yayvan

Elektron çifti ve kimyasal bağ gibi tanımlar doğrudan ölçülebilecek fiziksel büyüklükler değildir. Kimyasal bağ genellikle lokalize moleküler orbitaller olarak tanımlanır [65]. Ancak, benzen molekülü için iki farklı Kekule yapısı bulunması iki farklı lokalize π orbitali bulunması gerektiği düşünülürse, bir bağın lokalize moleküler orbitallerden oluşturdu açıklaması yetersiz olmaktadır. Becke ve Edgecome bu durumu aşmak için elektron lokalizasyon bölgeleri tanımlamışlardır. Çalışmalarında iki aynı sipinli

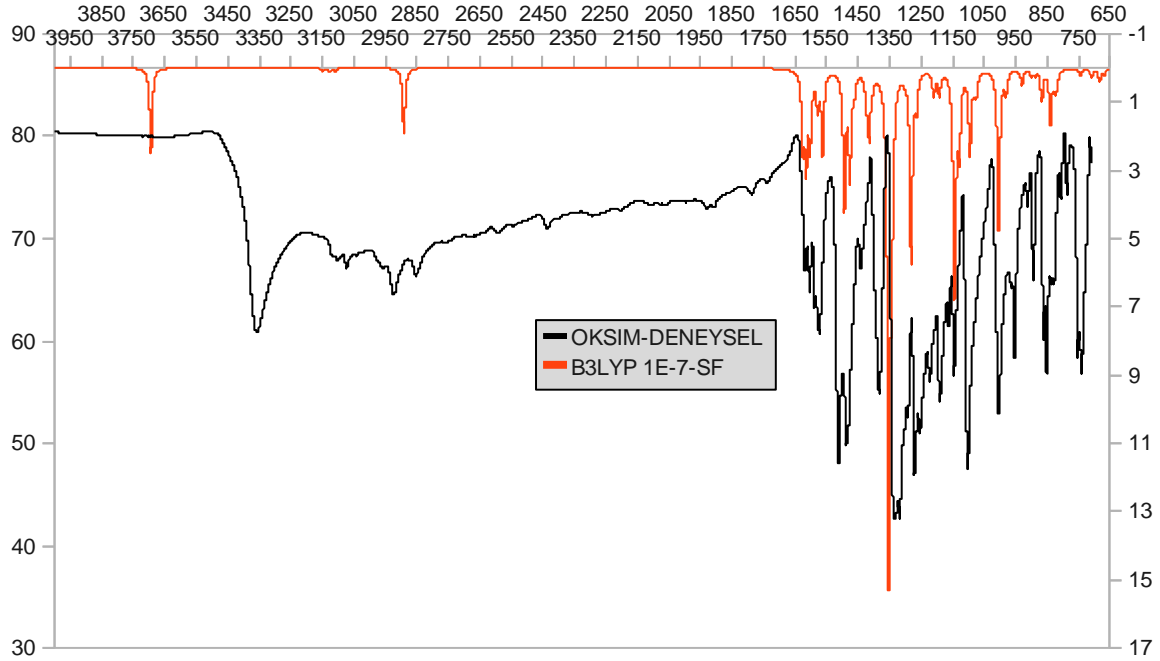
elektronun diğer bir elektrona yakın bulunma ihtimalinin konuma bağlı olduğunu bulmuşlardır, bölgeler yüksek ihtimalli eşleşme ve düşük ihtimalli eşleşme olarak ayrılmaktadır. Düşük ihtimalli eşleşmede elektronlar lokalize olmuşlardır. Bunu ölçebilmek için Becke ve Edgecome Elektron Lokalizasyon Fonksiyonunu (ELF) tanımlamışlar ve $0 \leq \text{ELF} \leq 1$ değer aralığını belirlemişlerdir. ELF değerinin 1'e yakın olduğu bölgeler ortaklaşmamış elektron çiftleri, kimyasal bağlar ve atomik kabuklar gibi lokalize elektronlara karşılık gelmektedir [66]. Bu yaklaşımla H_2L^1 ligandının yapısının aydınlatılmasında Savin ELF incelenmesi yapılmıştır ve fonksiyonun görsel sonucu 'de verilmiştir.



Şekil 72. H_2L^1 , (2)'nin görsel ELF fonksiyonu

Fonksiyonun görsel sonucunda, benzen halkarındaki de-lokalizasyon görülmektedir. Benzen halkalarına bağlı gruplardan nitro grubunun diazo grubuna göre daha çok delokalizasyona katıldıkları görülmektedir. Diazo grubu üzerinde ortaklaşmamış elektron yoğunluğu oldukça fazladır ve bu kromofor grupta gerçekleşecek geçişlerin molekül renkliliği üzerine etkisi oldukça fazladır. İncelendiğinde imin grubunun da delokalizasyona katıldığı gözlenmektedir ve bunun sonucu olarak bu grubun IR spektrumundaki alifatik iminler $\text{C}=\text{N}$ gerilmeleri $1590\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ seviyelerinde iken, aromatik yapıya bağlı iminler dekolizasyon etkisiyle(konjuge ise) bu pik 1620 cm^{-1} seviyelerinde çıkar. Bu durum ELF ile incelenmiş ve deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir [67].

Ligandın teorik IR spektrumu, molekülün titreşim modlarının yorumlanmasında kullanılmıştır. Spektrumda 0,97 ölçekleme faktörü kullanılmıştır.



Şekil 73. H_2L^1 , (2)'nin deneysel ve teorik IR spektrumları

Yapılan teorik çalışmalar gaz fazında izole edilmiş bir konformasyon için yapıldığından, moleküller arası etkileşimler hesaba katılmamaktadır. Bu yüzden 3000cm^{-1} seviyelerin üstündeki O-H bağlarının titreşimlerinde moleküller arası etkileşimler hesaba katılmadığından sapmalar gerçekleşmiştir.

	$\text{OH}_{(\text{fenolik})}$	$\text{OH}_{(\text{Oksim})}$	H-C=N	C=N	N=N	N=O
Deneysel	3181	3420	2808	1618	1488	1512/1338
Teorik	3694	3456	2981	1625	1492	1563/1353

Mulliken ve Lowdin elektron yoğunluklarına göre fenolik oksijen üzerindeki yük yoğunluğunun daha fazla olması gerekmektedir. Bu yüzden metal iyonu ile kompleksleşmede fenolik protonun kopması muhtemeldir ve bu durum deneysel olarak gözlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmanın ilk aşamasında; aromatik bir aminin (nitro anilin/anilin) diazonyum tuzunun substitue bir fenol bileşiği olarak seçilen salisilaldehite elektrofil aromatik substitusyonu sonucunda kenetlenmesi ile iki azo türevi aldehit bileşiği (**1**, **3**) elde edildi. Daha sonra elde edilen bu bileşiklerin hidrosilamin ile kondenzasyonu sonucunda iki oksim ligandı elde edildi. Sentez aşamasının son safhasında; elde edilen oksim liganlarının birinci sıra geçiş metal iyonlarının tuzları ile muamelesi sonucunda metal: ligand oranı 1:2 olan mononükleer yapıda kompleksleri hazırlandı. Elde edilen bileşiklerin yapıları çeçitli analitik ve fiziksel veriler ile aydınlatıldı. Elde edilen imin-azo türevi iki ligand ve geçiş metal komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri Tablo 6'de verilmiştir.

Elde edilen ligandlar (**2**, **4**) genel olarak etil asetat, DMF, DMSO gibi çözücülerde iyi derecede, etil alkol, kloroform gibi çözücülerde orta derecede petrol eterinde az çözünmektedir. Komplekslerin çözünürlükleri daha değişkenlik arz eder. Ancak genel olarak ligandlara göre çözünürlüklerinin oldukça azaldığı ve DMF, DMSO gibi polar organik çözücülerde çözüldüğü söylenebilir. H_2L^1 , (**2**)'nin Fe(III) kompleksi (**2b**) hariç olmak üzere, azo türevi oksim ligandları ve komplekslerinin molar iletkenlikleri bileşiklerin elektrolit olmayan doğasını göstermektedir (Tablo 6).

Komplekslerin metal içerikleri standart numune hazırlama tekniği kullanılarak ICP cihazında ölçülmüştür ve bulunan değerler önerilen kompleks yapıları ile uyumludur (Tablo 6).

4.1 IR Spektrumları

Bileşiklerin IR spektrumları genel olarak FT-ATR ve KBr disk teknikleri kullanılarak alınmıştır. Elde edilen oksim ligandları (**2**, **4**) ve komplekslerinin IR spektrumlarından elde edilen başlıca titreşim frekansları Tablo 5'de verilmiştir. Başlangıç maddesi olarak sentezlenen azo türevi aldehit bileşiklerinin (**1**, **3**) IR spektrumlarında sırası ile 1659 , 1662 cm^{-1} 'de ve 1482 , 1477 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimler aldehit karbonil grubu ve $-N=N-$ fonksiyonel grubuna atfedilmiştir [68]. Bu bileşiklerin IR spektrumunda 3180 ve 3185 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimler fenolik $-OH$ grubuna aittir.

Oksim ligandları (**2**, **4**)'nın IR spektrumunda başlangıç maddesi olan aldehitin karbonil gerilme titreşimine atfedilebilecek herhangi bir sinyalin gözlenmemesi, sırası ile 1603 ve 1633 cm^{-1} 'de imin ($C=N$) titreşimlerine atfedilen yeni bir sinyalin gözlenmesi

aldehit (**1**, **3**)'in hidroksilamine kondenzasyonunu göstermektedir. Spektrumda sırası ile 3361 ve 3404 cm^{-1} 'de oksim protonlarının (C=N-OH) gerilme titreşimlerine ait olan yeni sinyallerin gözlenmesi elde edilen bileşiklerin yapısını desteklemektedir [69]. **2** numaralı oksim bileşiğinin IR spektrumunda 3120 cm^{-1} 'de fenolik OH lara ait titreşimler gözlenmesine karşın **4** numaralı oksim bileşiğinde fenolik OH'lara ait gerilmeler gözlenmemiştir. Bu durum; **4** numaralı oksim ligandının IR spektrumunda 1687 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandı fenolik -OH protonlarının kuvvetli molekül içi hidrojen bağı yaptığı ve böylece O-H bağının güçlenmesi ile 3200 cm^{-1} 'lerde beklenen O-H gerilmelerinin 4000 cm^{-1} 'in yukarısına kaymasına ile açıklanabilir.

IR spektrumları ligandın metal iyonuna bağlanma modu hakkında oldukça önemli ve güvenilir sonuçlar vermektedir. Oksim ligandlarının metal komplekslerinin (**2a-f**, **3a-f**) IR spektrumlarında fenolik -OH protonlarına ait gerilme titreşimlerinin kaybolması metal iyonunun fenolik oksijen üzerinden liganda koordinasyonunu göstermektedir. **2**'nin IR spektrumunda 1603 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetteki imin titreşimlerinin komplekslerde aşağı/yukarı dalga sayısına (1587-1604 cm^{-1}) kayması ve ligandla kıyaslandığında şiddetinin artması metal iyonunun imin azotu üzerinden liganda koordine olduğunu göstermektedir [68].

4'ün IR spektrumunda 1633 cm^{-1} 'de omuz şeklinde gözlenen orta şiddetteki imin (C=N) titreşimlerinin komplekslerde aşağı/yukarı dalga sayısına (1592-1645 cm^{-1}) kaydığı gözlenmektedir. Mn(II), Fe(III), Co(II) komplekslerinde düşük dalga sayısına kayma gözlenirken, Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksinde yüksek dalga sayısına kayma gözlenmesi ligandın metal iyonunun imin azotu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Komplekslerin IR spektrumlarında oksim protonlarının gerilme titreşimlerinde gözlenen kaymalar metalin imin azotuna koordinasyonunu doğrulamaktadır. Ayrıca iki değerlikli metal perklorat tuzları ile hazırlanan komplekslerde diagnostik perklorat iyonlarının varlığına dair herhangi bir titreşim bandının gözlenmemesi komplekslerin nötral yapısını desteklemektedir.

4.2 NMR Spektrumları

Sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde alınmıştır ve önerilen yapılar ile uyumlu olarak gözlenen kimyasal kayma değerleri Tablo 1.2.3'de gösterilmiştir.

Azo-aldehit türevi bileşikler (**1**, **3**) için elde edilen spektrumlarda sırası ile 10.378

ve 10.357 ppm'de gözlenen ve bir protona karşılık gelen singletler aldehit (-CHO) protonlarına aittir. Azo-aldehit türevi bileşikler (**1**, **3**)'in NMR spektrumlarında sırası ile 11.714 ve 11.527 ppm de gözlenen singletler fenolik -OH protonlarına aittir. Döteryum ile (D₂O) exchange yapıldığında bu protonlara ait singletler kaybolmaktadır.

Oksim ligandlarının (**2**, **4**) ¹H NMR spektrumlarında başlangıç maddesi olan aldehitlerde gözlenen ve aldehit (-CHO) protonlarına ait olan singletlerin kaybolduğu ve sırası ile 8.384 ve 8.406 ppm de gözlenen imin (HC=N) protonlarına atfedilen yeni sinyallerin gözlenmesi hidroksilamin'in aldehitlere kondenzasyonunu doğrulamaktadırlar. Oksim ligandlarının (**2**, **4**) spektrumlarında sırası ile 11.135 ve 11.540 ppm'de gözlenen ve döteryum ile yer değiştirebilen singletler oksim (C=N-OH) protonlarına aittir. Fenolik -OH protonlarına ait kimyasal kaymalar **2** numaralı oksim ligandı için 11.552 ppm'de gözlenmesine karşılık, **4** numaralı oksim ligandında bu sinyal tespit edilememiştir. Bu durumun maddenin dötero çözücü içerisinde uzun süre bekletildikten sonra spektrumunun alınması nedeniyle, çözücüde bulunan döteryum ile yüksek asitliğe sahip fenolik protonların yer değiştirmesi nedeni ile ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Diyamanyetik özellik gösteren kompleksler (**2f**, **4d** ve **4f**)'in NMR spektrumları çözünürlüklerinin çok az olması nedeni ile alınamamıştır. Diyamanyetik özellik göstermesi nedeniyle sadece **2** numaralı oksim ligandının Ni(II) kompleksi (**2d**)'nin NMR spektrumu alınabilmiş ve karşılık geldiği oksim ligandının spektrumu ile mukayese edilmiştir. Ni(II) kompleksi (**2d**)'nde imin protonlarının yüksek alana kayması (8.183 ppm) Ni⁺² iyonunun imin azotu üzerinden liganda koordine olduğunu göstermektedir. İmin azotuna koordinasyon nedeni ile oksim protonlarına ait olan singlet (11.478 ppm)'in kimyasal kayma değerinde bir kayma gözlenmektedir. Diğer sinyaller ve integrasyon değerleri önerilen yapıyı göstermektedir.

4.3 Kütle Spektrumları

Nitro substitue aldehit (**1**)'in metanol çözeltisinin LC MS MS analizi sonucunda m/z 304'de gözlenen [M+CH₃OH] piki molekülün önerilen yapısını doğrulamaktadır. m/z 304'de gözlenen [M+CH₃OH]⁺ iyonu seçilerek ESI tekniği ile seçimli olarak tekrar iyonlaştırmaya maruz bırakılarak oluşan iyonlar detaylı olarak analiz edilmiştir (Şekil 58 ve Ek Şekil 26). Sentezlenen diğer azo-aldehit türevi bileşiğin ESI-MS ve MS MS spektrumları alınmıştır. Spektrumda m/z 227 (%21)'de gözlenen pik [M+H]⁺ iyonuna aittir ve yapıyı doğrulamaktadır. Bu bileşiğin yapısını daha detaylı doğrulamak için MS MS

analizi yapılmıştır ve bileşiğin Şekil 60'de gözleendiği şekilde fragmentler verdiği değerlendirilmiştir ve gözlenen fragmentler yapı ile uyum içerisinde dir.

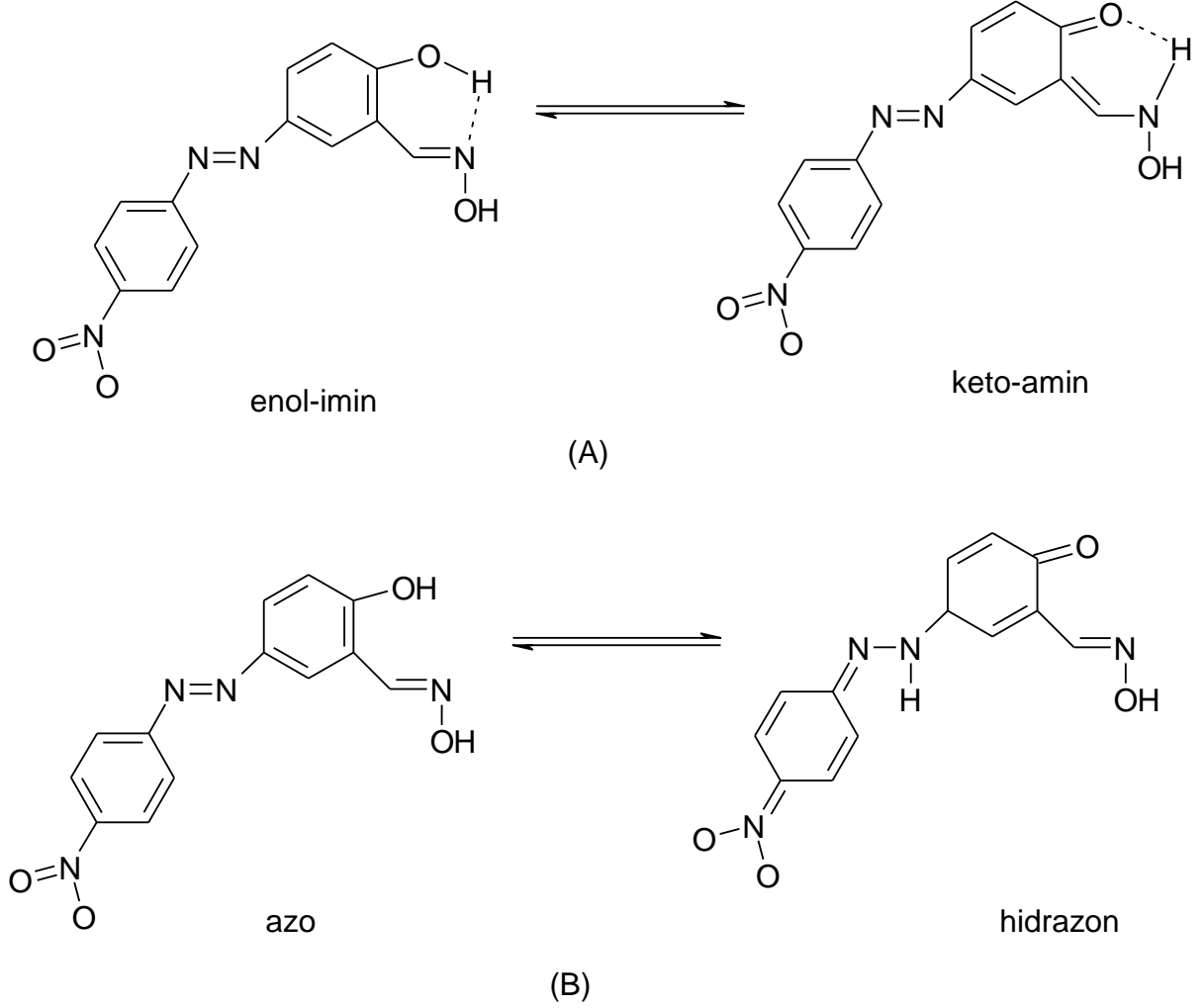
2 numaralı oksim ligandının kütle (ESI) spektrumu MS MS tekniği ile alınmıştır (Ek şekil 27). Alınan spektrumda m/z 287 (100%) $[M+H]^+$ temel piki, m/z 269 (59) $[M-OH]^+$ ve m/z 241 (22%) $[M-NO_2]^+$ piki gözlenmiştir. Daha detaylı fragment analizi Şekil 59'de sunulmuştur. 4 numaralı oksim ligandının kütle (ESI) spektrumu MS MS tekniği ile alınmıştır (Ek şekil 35). Alınan spektrumda m/z 242 (40%) $[M+H]^+$ temel piki, m/z 224 (30%) $[M-OH]^+$ ve m/z 148 (6%) $[M+H-Ph-OH]^+$ piki gözlenmiştir. Daha detaylı fragment analizi Şekil 61'de sunulmuştur.

2-Hydroxy-5-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]benzaldehyde oxime, H_2L^1 , (2)'nin komplekslerinin kütle spektrum (ESI) analizlerinin (Ek şekil 28-32) sonucunda; 2a için m/z 536.18 (13.5%) $[M+H]^+$, m/z 519.22 (4%) $[M+H-OH]^+$, 2b için m/z 750,40 (15%) $[M+3CH_3CN]^+$, m/z 709.44 (3%) $[M+2CH_3CN]^+$, 2c için m/z 711.01 (29.3%) $[M+2CH_3CN+H]^+$, m/z 670.10 (6%) $[M+CH_3CN]^+$, m/z 654.3 (6%) $[M+CH_3CN-O]^+$, 2e için m/z 333.07 (20%) $[M-(HL^1+O)+H]^+$, 2f için m/z 334.23 (16%) $[M-(HL^1+O)+H]^+$, piklerinin gözlenmesi önerilen yapıları desteklemektedir. 2-Hydroxy-5-[(E)-(4-phenyl)diazenyl]benzaldehyde oxime H_2L^2 , (4) 'nin komplekslerinin kütle spektrum (ESI) analizlerinin sonucunda; 4a için m/z 599.28 (2%) $[M+CH_3CN]^+$, m/z 316.20 (38.5%) $[M-(CH_3CN+2PhN_2+2OH)+2H]^+$, m/z 376.32 (4%) $[M-(CH_3CN+2Ph+N_2)]^+$, 4b için m/z 519.25 (3.5%) $[M-H_2O]^+$, 4e için m/z 548.48 (5.5%) $[M]^+$ pikleri gözlenmiştir. 4d kompleksinin MS ve MS MS spektrumları alınmış ve detaylı fragment analizi yapılmıştır (Şekil 60, Ek Şekil 39, 40). Elde edilen MS MS spektrumunda m/z 539.29 (42%) $[M]^+$, m/z 522.28 (6%) $[M-OH]^+$, m/z 297.88'de temel pik gözlenmiştir. 4f kompleksinin MS ve MS MS spektrumları alınmış ve detaylı fragment analizi yapılmıştır (Şekil 63, Ek Şekil 42). Elde edilen MS MS spektrumunda m/z 384.28 (47%) $[M+2H_2O-(2C_6H_5+3N+2OH)]^+$, m/z 340.06 (100%) $[M+2H_2O-(2C_6H_5+4N+2OH)]^+$ de temel pik gözlenmiştir.

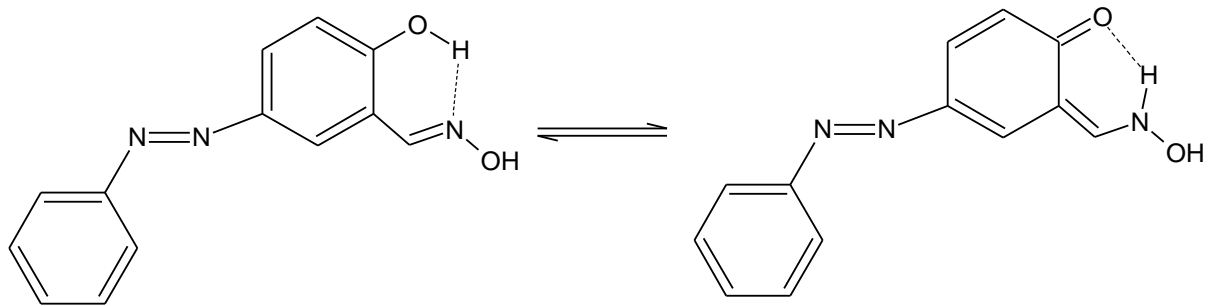
4.4 Elektronik Spektrum ve Manyetik Duyarlılık Analizler

H_2L^1 ligandı (2) 'nin DMF çözücü içerisinde alınan spektrumunda üç farklı bilgede absorpsiyon gözlenmiştir. 607 nm'de orta şiddetli, 387 nm de çok şiddetli ve 302, 269 nm'de şiddetli soğurma bantları gözlenmiştir. Gözlenen bu bantlardan düşük enerjili olan ilki $n-\pi^*$ geçişleri, diğer ikisi $\pi-\pi^*$ geçişleridir. H_2L^1 ligandının kompleksleri (2a-f)

'nin DMF çözücü içerisinde alınan spektrumlarında $n-\pi^*$ geçişlerinde maviye kayma (blue shift) gözlenmektedir.



Şekil 74. H_2L^1 ligandında (2) muhtemel tautomerleşmeler.



Şekil 75. H_2L^2 ligandında (4) muhtemel tautomerleşmeler.

H_2L^2 ligandı, (4) ile kıyaslandığında H_2L^1 ligandı (2)'nin orta şiddetteki düşük enerjili geçişe ait bandının kırmızıya kayması (red shift) nitro substitüentinin konjugasyonu

artırıcı etkisi nedeni ile olduğu düşünülmektedir. Farklı bir ifade ile azo türevi bileşiklerde gözlenen hidrazon tautomerlerinde gözlenen $n-\pi^*$ geçişleri azo tautomerine göre daha uzun dalga boyuna kaymaktadır [70]. Literatüre bakıldığında apolar çözücülerde azo formu, polar çözücülerde hidrazon formunun daha muhtemel olduğu görülmektedir. Bu nedenle H_2L^2 ligandının DMF çözeltisinde hidrazon tautomerisinin daha baskın olduğu söylenebilir.

Komplekslerin DMF içerisinde alınan elektronik spektrumları molar absorblamalar dikkate alınarak genel olarak değerlendirildiğinde, düşük yoğunluktaki d-d geçişlerinin yüksek yoğunluktaki LMCT geçişleri ile aynı bölgede çıkması nedeni ile tam olarak belirlenmesi muhtemel değildir. Bu nedenle aşağıda yapılan değerlendirmeler beklenen d-d geçişleri için öneri niteliğindedir.

Diyamanyetik **2d** ve **4d** komplekslerinin elektronik spektrumlarında sırası ile 501 ve 498 nm'de gözlenen geniş bandlar $n-\pi^*$ ve d-d geçişlerine yorumlanmıştır. Bandın yeri karedüzlem geometrideki Ni(II) iyonundan beklenen d-d geçişine atfedilebilir [71].

Cu(II) kompleksleri (**2e** ve **4e**)'nin elektronik spektrumlarında sırası ile 516 ve 449 nm'de gözlenen geniş absorbanların; karedüzlem/bozulmuş karedüzlem geometrideki bakır(II) iyonunun d-d geçişinden ileri geldiği düşünülmektedir. Cu(II) komplekslerinin (**2e** ve **4e**) manyetik gözlenen moment değerleri sırası ile 1.81 ve 2.04 B. M. dir ve bir eşleşmemiş elektron için uyumlu bir değerdir. [72].

Diyamanyetik Zn(II) kompleksleri (**2f** ve **4f**)'nin elektronik spektrumlarında sırası ile 472 ve 469 nm'de gözlenen absorbanlar ligandan metale yük transfer geçişlerine atfedilmiştir.

Co(II) kompleksleri (**2c** ve **4c**)'nin elektronik spektrumlarında görünür bölgede 500 nm civarında gözlenen absorbanlar tetrahedral geometri ile uyumludur. Ancak çok yüksek yoğunluklu ve geniş olan bu bölgede ligandan metale yük transfer geçişleri de gözlenmektedir [73]. Oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri (sırası ile 3.47 ve 4.14 B. M.) kobalt iyonunun +2 değerlikte olduğunu desteklemektedir. Tetrahedral komplekslerde daha yüksek absorbanlar ve manyetik moment beklenir. Bu nedenle **2c** kompleksinde geometrinin bozulmuş tetrahedral olduğu veya karedüzleme yaklaştığı söylenebilir.

Yüksek spin " d^5 " sistemleri {Mn(II); **2a**, **4a** ve Fe(III); **2b**, **4b**} çok zayıf spin yasaklı d-d geçişleri ile karakterize edilir. Ligandan metale yük transfer geçişlerinin de görünür bölgede çıkması nedeniyle d-d geçişlerini belirlemek güçtür [74]. Oda sıcaklığında

ölçülen manyetik moment değerleri $S=5/2$ değeri ile uyumludur ancak beklenen değerden biraz küçüktür. Bu durum komplekslerde bir miktar antiferromanyetik spin etkileşmesinin bir sonucu olarak değerlendirilebilir.

4.5. Molar İletkenlik

Molar iletkenlik verileri (Λ_m) 25°C de komplekslerin 10^{-3} M DMF çözeltileri kullanılarak ölçülmüştür (Tablo 6). H_2L^1 ligandının kompleksleri (**2a**, **2c-f**) için 3-11 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ aralığında okunan düşük iletkenlik değerleri komplekslerin nötral doğasını, **2b** için okunan 85 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ değeri kompleksin elektrolit doğasını ve buna bağlı olarak klorür iyonunun metale koordine olmadığını göstermektedir [75].

H_2L^2 ligandının kompleksleri (**4a-f**) için 3-9 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ aralığında okunan düşük iletkenlik değerleri komplekslerin nötral doğasını, **4b** için okunan 8 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ değeri kompleksin elektrolit olmayan doğasını ve buna bağlı olarak klorür iyonunun metale koordinasyonunu göstermektedir [75].

4. ÖNERİLER

Birinci bölümde verilen bilgiler ışığında, endüstride önemli bir yer kaplayan azo boyaları optik veri depolama ve sıvı kristal teknolojilerinde, tekstil ve gıda boyalarında, analitik reaktif olarak, sensör yapımında ve sağlık alanlarında sıklıkla kullanıldığı anlaşılmaktadır. Bahsedilen alanlarda kullanılan bileşiklerin genel olarak daha üstün nitelikler taşıması yapılan çalışmalarda en temel hedefdir. Bu doğrultuda bileşiklerin farklı fonksiyonel gruplar taşıması ile istenen mükemmeliyete erişmek mümkün olabileceğinden bu çalışma ve benzeri çalışmalarda yapılan sentezler oldukça önem arz etmektedir.

Sentez maliyetine orantılandığında, azo boyaları son derece yüksek ekonomik geri dönüşe sahiplerdir. Ticari olarak Prontosil adı altında IG Farben Bayer Laboratuvarları tarafından 1932 yılında piyasaya sürülen 4-[(2,4-diaminofenil)azo]benzensülfonamid bileşiği ucuz maliyet sayesinde dünya genelinde yüksek erişilebilirliğe sahip olmuş ve Gram Pozitif bakterilere karşı etkin bir ajan olarak tıpta kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada, oksim türevi iki azo boya ligandı ve bunların Mn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonları ile geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bundan sonraki aşamada bu bileşikler ile ilgili olarak yapılacak olan çok disiplinli çalışmalardan elde edilecek sonuçların ülke ekonomisine ve bilime önemli bir katkı sağlayabilecek potansiyele sahip olması nedeniyle değerli olacağı değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Nuralın F. G.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezi, Bazı dispers azo boyar maddelerinin sentezi, absorpsiyon spektrumları ve boyama özelliklerinin incelenmesi, Ankara, 26s.
- [2] Aktan E. G.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi,2008, Heterosiklik bileşen içeren yeni dispers azo boyar maddelerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Ankara, 14s.
- [3] M. Badea, R. Olar, E. Cristurean, D. Marinescu, A. Emandi and P. Budrugaec et al., Thermal stability study of some azo-derivatives and their complexes: part 2. New azo-derivative pigments and their Cu(II) complexes, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
- [4] K. Venkataraman. In: The chemistry of synthetic dyes vol. I, Academic Press, New York (1952), pp. 551–569 Chapter XIV .
- [5] D.W. Rangnekar, V.R. Kanetkar, J.V. Malanker and G.S. Shankarling. Indian J Fiber Text Res 24 (1999), pp. 142–144.
- [6] N. Sekar. Colourage 46 (1999), pp. 63–65
- [7] C. Woodward and H. Freiser. Talanta 20 (1973), pp. 417–420
- [8] F. Szurdoki, D. Ren and D.R. Walt. Anal Chem 72 (2000), pp. 5250–5257.
77 (3) (2004), pp. 815–824
- [9] Z. Rezvani, A.R. Abbasi, K. Nejati and M. Seyedahmadian, Syntheses, characterization and glass-forming properties of new bis[5-((4-n-dodecyloxyphenyl)azo)- N-(4- n-alkoxyphenyl)salicylaldimino]nickel(II) complex homologues, Polyhedron 24 (12) (2005), pp. 1461–1470.
- [10] A.R. Abbasi, Z. Rezvani and K. Nejati, Synthesis and properties of new liquid crystalline compounds containing an alkoxyphenylazo group, Dyes and Pigments 70 (2) (2006), pp. 71–75.
- [11] Z. Rezvani, B. Divband, A.R. Abbasi and K. Nejati, Liquid crystalline properties of copper(II) complexes derived from azo-containing salicylaldimine ligands, Polyhedron 25 (9) (2006), pp. 1915–1920.
- [12] K. Nejati, Z. Rezvani and B. Massoumi, Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes, Dyes and Pigments 75 (3) (2007), pp. 653–657.
- [13] Y. Geng, D. Gu and F. Gan, Application of novel azo metal thin film in optical recording, Optical Materials 27 (2) (2004), pp. 193–197
- [14] Ertan, N., Eyduran, F., The synthesis of some hetarylazo pyridon dyes and solvent effects on their absorption spectra, Dyes and Pigments, 27(4):313-320 (1995).
- [15] Syz, M., Zollinger, H. X, Die Hammett'sche substituentanten für mund pstandige phenylazogruppen, Helv. Chim. Acta, 48: 383 (1995).

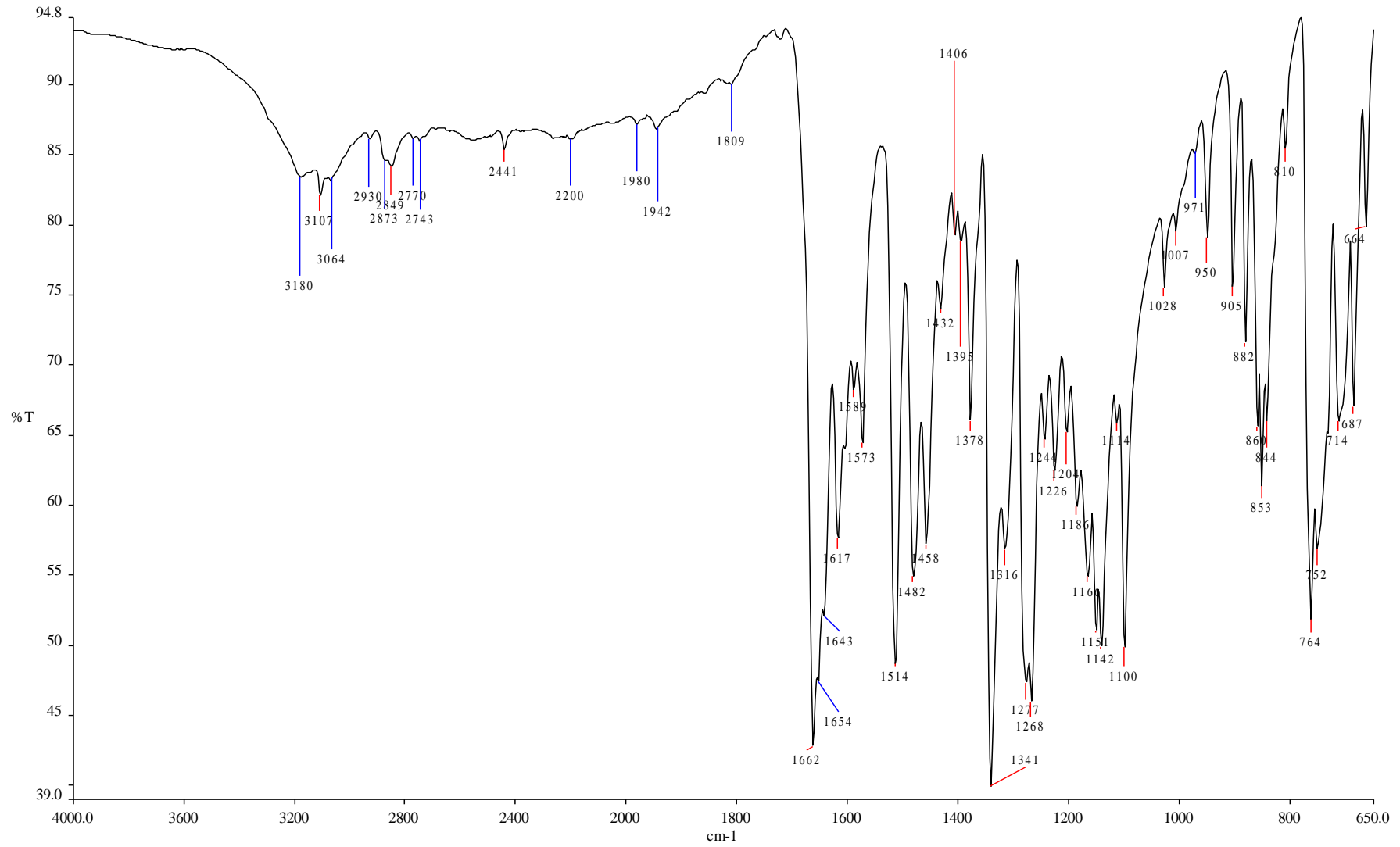
- [16] Schetty, G. Beffa, F., Zur frage der koordinationsweise von chrom komplexen aus dem azofarbstoff 1-amino-2-hydroxy-naphtalin-4-sulfonsaurepiperidid→1-phenyl-3- methyl-5-pyrazolon, Helv.Chim. Acta, 50(1): 15-22 (1967).
- [17] Zenhausern, A., Zollinger, H., Assoziation bei azoverbindungen II: Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewich von 4 -dimethylamino – azobenzol - derivaten, Helv.Chim.Acta, 45: 1890 (1962).
- [18] Zollinger, H. Color Chem. 2nd E. VCH, Werheim, Zurich:Wiley, NewYork (1991).
- [19] Antonov, L. Stayanov, S., Azo- quinonehydrazone tautomerism in 2 –phenylazo- 1-naphthol, Dyes and Pigments, 28(1): 31-39 (1995).
- [20] Kelemen, J., Moss, S., Glitsch, S., Azo - hydrazone tautomerism in azodyes. IV. Colour and tautomeric structure of adsorbed 1 - phenylazo – 2 -naphthylamine and 1-phenylazo-2- naphthol dyes, Dyes and Pigments, 5: 83(1984).
- [21] Lestina, C .J., Regan, T. H., The determination of the azo - hydrazonetautomerism of some 2 – pyrazolin – 5 – on dyes by means of nuclearmagnetic resonance spectroscopy an ¹⁵N – labeled coumpound , J . Org.Chem,34(6): 1685-1686 (1969).
- [22] Yasuda. H. Midorikava, H. the structure of 2 – pyrazolin - 5 -ondyes,J.Org.Chem.,31: 1722-1725 (1966).
- [23] Başer, İ., İnanıcı Y. 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Eğitimi Bölümü
- [24] Zollinger H. 1991. Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. (Aktürk, 2008).
- [25] Taşlıalan O.N. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek lisans Tezi,2008, Quaterner amonyum tuzu içeren azo boyar maddelerinin sentezi, karakterizasyonu, tekstil elyafına uygulanması, ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi
- [26] Aktürk, C. 2008. İki Hidroksi Azo Boyarmaddesinin Sentezi ve Su, DMF, DMSO, Etil alkol ve Metil alkol Gibi Farklı Polaritedeki Çözücülerde UV-Görünür Bölge Spektrumlarının İncelenmesi. Bitirme Tezi. KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
- [27] Zollinger, H., “Color Chemistry”, Wiley-VCH, Switzerland, 183-220 (2003).
- [28] Hamprecht R.,”Disperse Dyes”, Wiley-VCH, Verlag, 1-12(2005).
- [29] Karcı F. ve Ertan N., “Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra” Dyes and Pigments, 64(3):243-249,(2005).
- [30] Towns A.D., “Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components”, Dyes and Pigments, 42:3-28 (1999)
- [31] Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayın No:3176, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1984.

- [32] Kabay, N., 2002, Yeni o,o'-Dihidroksi Azoboyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [33] URL1: kimya.balikesir.edu.tr/seminerler/gulsah_basak.pps
- [34] James, D. S., Hockessin. 1975. Yellow to orange disazo cationic dyes containing two quarternary ammonium groups. US 3, 890, 257.
- [35] Stingelin, W., Reinach. 1993. Cationic Azo Dyes. US 5, 241, 054,
- [36] Gorgani, A.S., Taylor J.A. 2006. Dyeing of nylon with reactive dyes, Part 3: Cationic reactive dyes for nylon. Dyes and Pigments, 76, 610–623
- [37] Chakravorty, A., 1974, Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coord. Chem. Rev., 13, 1-46.
- [38] Ramadan, A.El-M., El-Mehasseb, I.M, 1997. Synthesis, Characterization and Superoxide Dismutase Mimetic Activity of Ruthenium(III) Oxime Complexes. Trans. Met. Chem., 22, 529-534.
- [39] Öztunar, N. Tiyosemikarbazonların oksim türevleri ve komplekslerinin sentezi, Yüksek lisans tez, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [40] Tschugaeff, L., 1907. Cobaltdioxime(II) Communication on Complex Compouns. Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40, 3498.
- [41] Köksal, H., 1999. Yeni α -min-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Fırat Üniv., Fen Bil. Enst., Doktora tezi, 105s,Elazığ.
- [42] Singh, R.B., Garg, B.S., Singh, R.P., 1978. Oximes as Spectrophotometric Reagent Review. Talanta, 26, 425-444.
- [43] Chakravorty, A., 1974. Structure Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. Coor. Chem. Rev., 13, 3..
- [44] Uçan, S. Y., 2002. α -minooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin incelenmesi. Nigde Üniversitesi, Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, 62s, Nigde.
- [45] Nakamura, A., Konishi, A., Otsuka, S., 1979. Chiral Metal Complexes. Cobalt(II) and Some Other Transition Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands derived from D-Camphor and L-b-Pinene. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 488-495.
- [46] Gül, A., Bekaroglu, Ö., 1982. The Synthesis and Complex Formation of 5,6-dihydrocyclopent[f,g] Acenaphthylene-1,2-Dione Dioxime.
- [47] Kılıç, A. Yeni amino oksimligatların sentezi,karakterizasyonu,bazı metal komplekslerin hazırlanması iletkenlik ve indirgenme yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmesi, Doktora tezi,Dicle Üniversitesi, 2003.
- [47] Smith, P. A. S., 1966. The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds. Benjamin, Vol III, p. 29-68, Newyork
- [48] Oskay, E., 1975. Organik Kimya. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-17, 569s, Ankara.

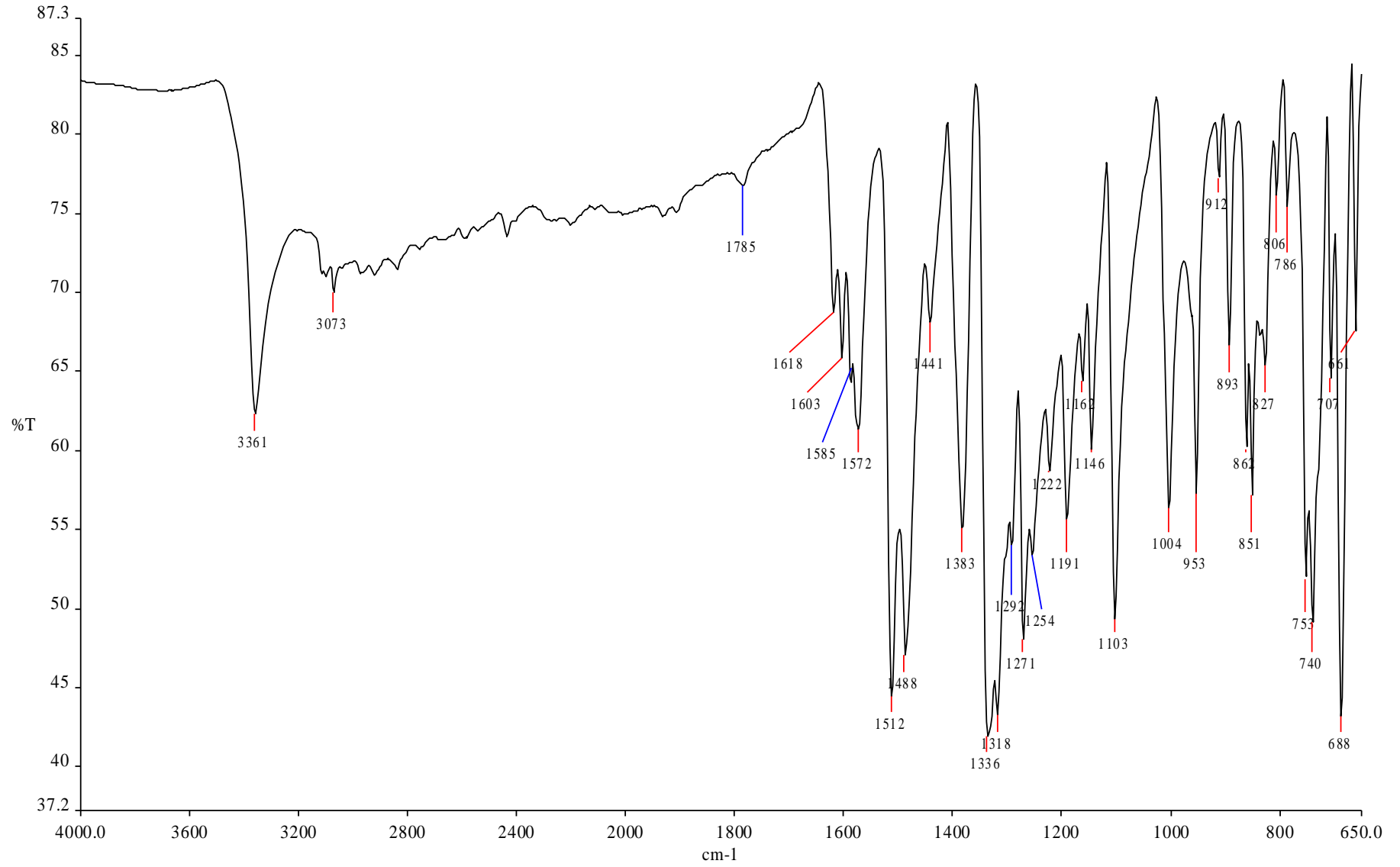
- [49] Köksal, H., Tümer, M., Serin, S., 1996. Synthesis and characterization of binuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) chelates with tetradentate Schiff base ligands derived from 1,5-diaminophthalene. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 26(9), 1577-1589.
- [50] 1971 Grundmann, C., Grünanger, P., 1971. The Nitrile Oxides. Heidelberg, 242s, Berlin.
- [51] Müler, E., Bayer, O., Meerwein, H., Zeigler, K., 1968. Methoden der Organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, 308s, Stuttgart.
- [52] Başkale G. Yüksek Lisans Kimya Anabilim Dalı Tez Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta-2007, Mononükleer ve polinükleer rutenyum oksim komplekslerinin sentezi ve molekül yapısı
- [53] Metal Complexes May Be Better Anticancer Drugs” 1982. Chem. Ber, English News, April 19, 36.
- [54] FESSENDEN, R.J., and FESSENDEN. J.S., 1993. Organik Kimya Çözümleri, Çev.Ed.Tahsin Uyar, Günes Kitabevi, 230. ANKARA.
- [55] Bıçak N., Doktora Tezi İ.T.Ü. Kimya Fak. 1980. 1,2-asenaftandion un Primer Aminlerle Doğrudan Reaksiyonu.
- [56] Yazıcı A. ve Karabağ E. 1988 Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Çalışması
- [57] Bekaroğlu Ö, İ.T.Ü. Kimya Fak. N,N'-Bis (2-Aminobenzoil) etilen diamin in bazı metallerle reaksiyonları.
- [58] Nimitz J.S.,(1991),” Experiment in organic chemistry, from microscale to macroscale”.
- [59] Fessenger R., Fessenger J. (1990). Organic Kimya 4.baskı
- [60] D. Bakırcıoğlu, Y.B. Kurruluş, G. Uçar, Determination of some traces metal levels in cheese samples packaged in plastic and tin containers by ICP-OES after dry, wet and microwave digestion, Food and Chemical Toxicology, 49(1) 2011, 202-207.
- [61] Mustafa Odabaşoğlu, Çiğdem Albayrak, Reşit Özkanca, Fatma Zehra Aykan and Peter Lonecke, Some polyhydroxy azo–azomethine derivatives of salicylaldehyde: Synthesis, characterization, spectroscopic, molecular structure and antimicrobial activity studies, Journal of Molecular Structure, 840, 1-3, 2007, 71-89.
- [62] Amit S. Tiwary^a and Asok K. Mukherjee^b, Mechanism of the CH₃NH₂–HNO₂ reaction: Ab initio DFT/TST study, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Volume 909, Issues 1-3, 15 September 2009, Pages 57-65.
- [63] Bo Zhao, Yu-Zhi Rong, Xiao-Hua Huang and Jing-Shan Shen, Experimental and theoretical study on the structure and electronic spectra of imiquimod and its synthetic intermediates, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, Volume 17, Issue 17, 1 September 2007, 4942-4946
- [64] Lian-Cai Xu, Jun Li, Shuo Shi, Kang-Cheng Zheng and Liang-Nian Ji, DFT/TDDFT studies on electronic absorption and emission spectra of [Ru(bpy)₂(L)]²⁺ (L = pip, o-mopip and p-mopip) in aqueous solution, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 855, 1-3, 2008, 77-81

- [65] W.England, L.S. Salmon, K.Ruedenberg, Top. Chem.23(1971) 31
- [66] A.Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H.Preuss and H.G. von Schnering, A New Look at Elektron localization, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 409-412
- [67] Erdik E. Organik kimyada spektroskopik yöntemler, 4.baskı, 2007, Gazi K. E, Ankara
- [68] K. Nejati, Z. Rezvani and B. Massoumi, thermal and optical properties of copper, nickel, vanadly complexes derived from azo dyes, Dyes and Pigments 83 (2009), pp. 304–311.
- [69] F. Claudio Mendicute, S. Paul D., Peter N. Horton, Michael B. Hursthouse, Mark E. Light Synthesis and structures of mono and binuclear nickel(II) thiolate complexes of a dicompartmental pseudo-macrocycle with N(imine)₂S₂ and N(oxime)₂S₂ metal-binding sites Inorganica Chimica Acta 368 (2011) 257–262
- [70] N. Menek, E. Eren, S. Topcu, Dyes and Pigments 68 (2006) 205-210)
- [71] M. Gaber, A.M. Hassanein, A.A. Lotfalla, 2007, J. Mol. Struct 10. 1016/j.molstruc. 2007. 05.009.
- [72] M. Gaber, K.Y. El-Baradie, Y.S.Y. El-Sayed Spectrochimica Acta Part A doi:10. 1016/j.saa. 2007.05.001
- [73] Organic and Nano-Metal Chemistry, 37:35–40, 2007
- [74] Serbest, K., Özen, A., Ünver Y., Er M., Değirmenciöğlü, İ. and Sancak K., “Spectroscopic and Theoretical Study of 1,2,4- Triazole-3-one Based Salicylaldimine Complexes and Evaluation of Superoxide-Scavenging Properties”, Journal of Molecular Structure, 922 (2009) 1-10
- [75] Geary, W.J., The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, Coord. Chem. Rev , 7 (1971) 81.

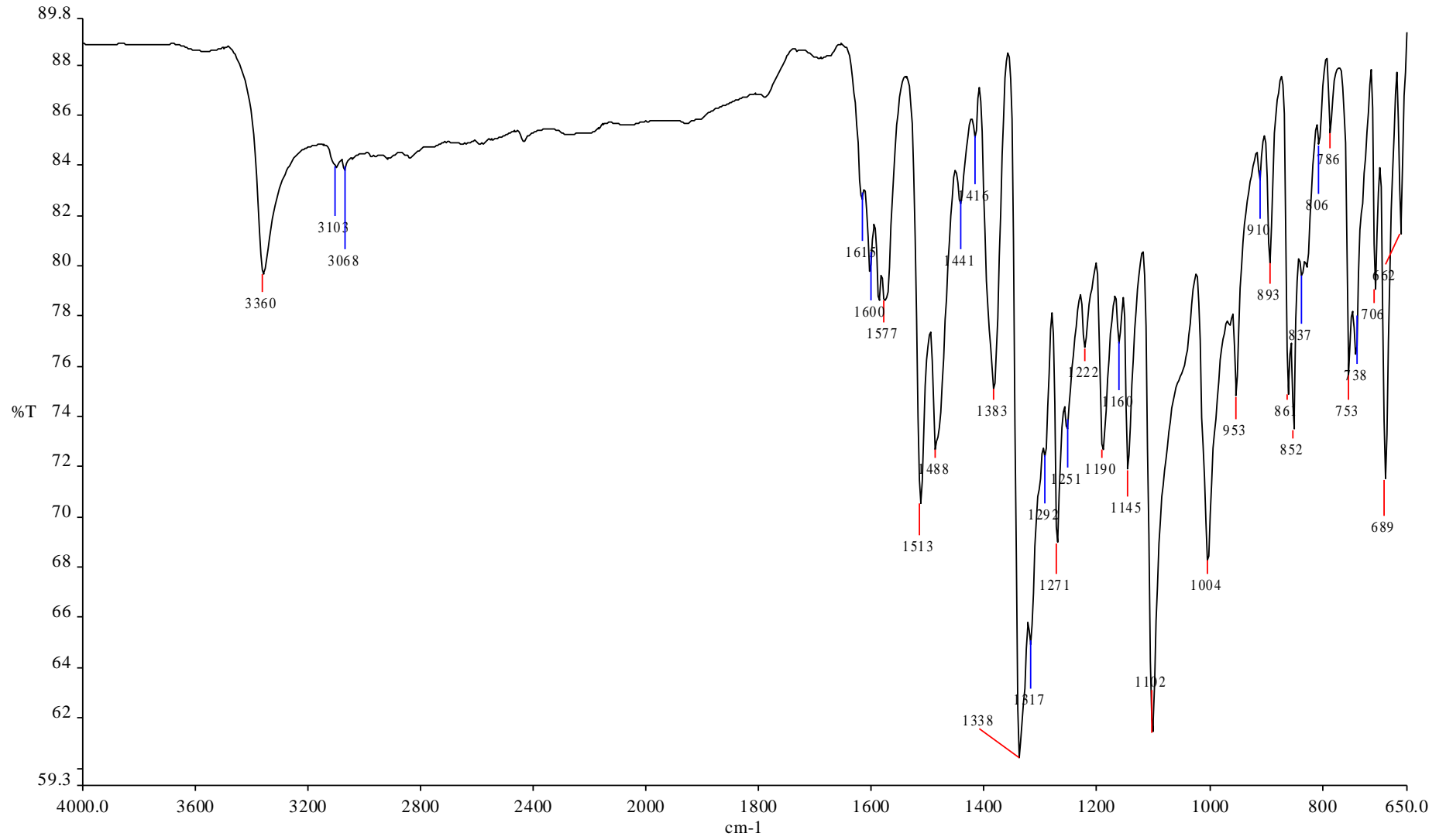
EK ŞEKİLLER DİZİNİ



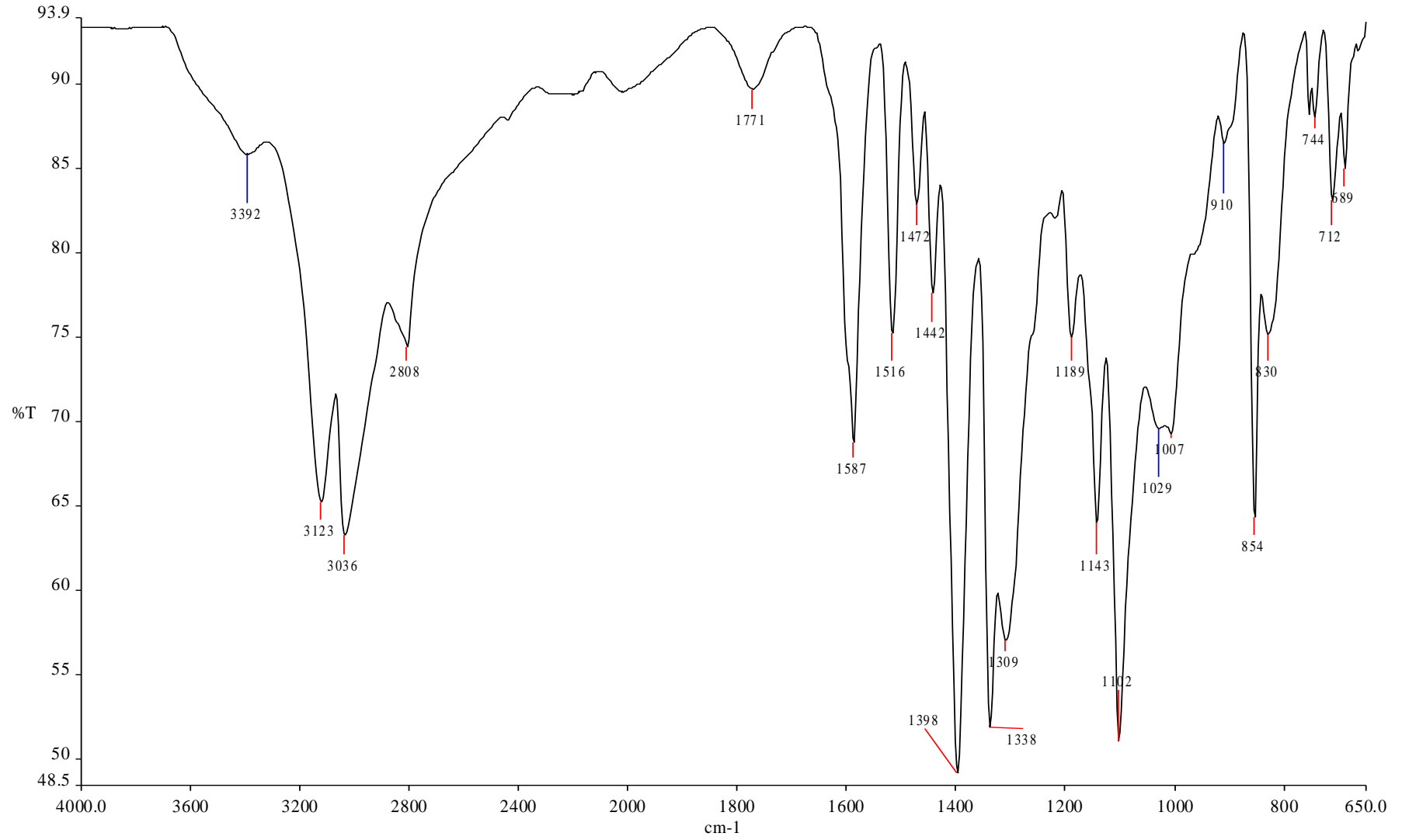
Ek Şekil 1. (1)'in IR spektrumu



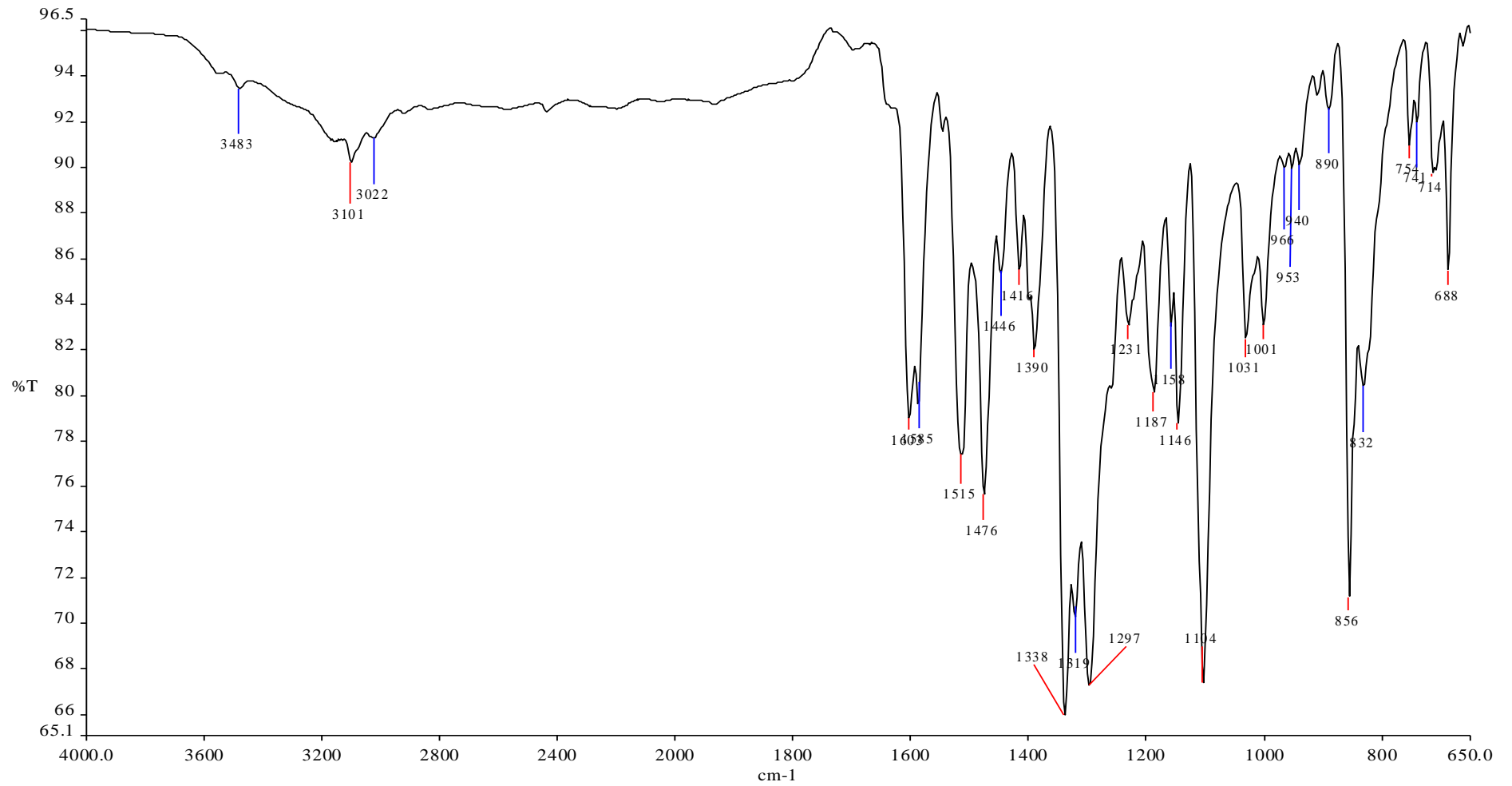
Ek Şekil 2. H₂L¹, (2) ligandının IR spektrumu



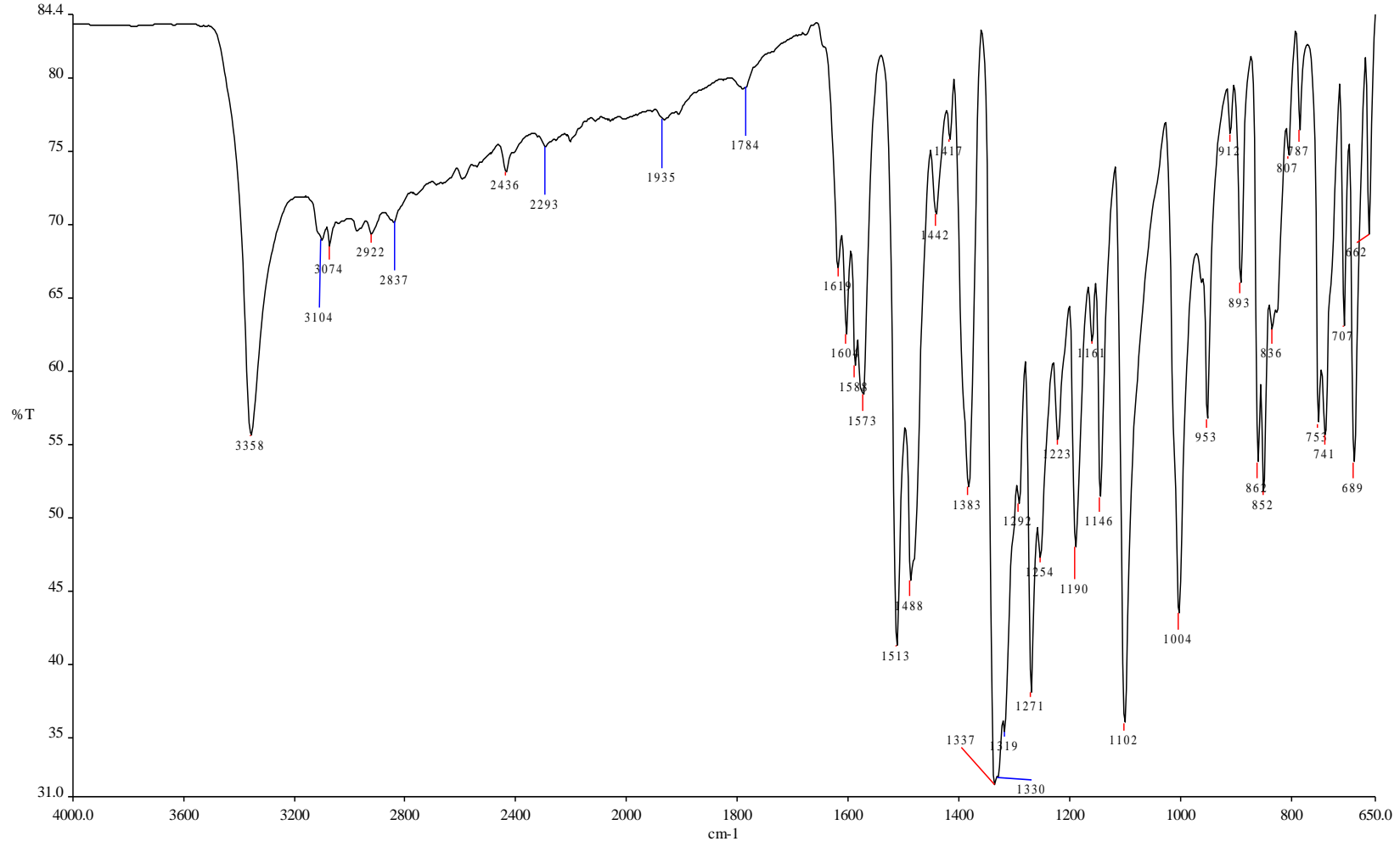
Ek Şekil 3. [Mn(HL¹)₂], (2a) kompleksinin IR spektrumu



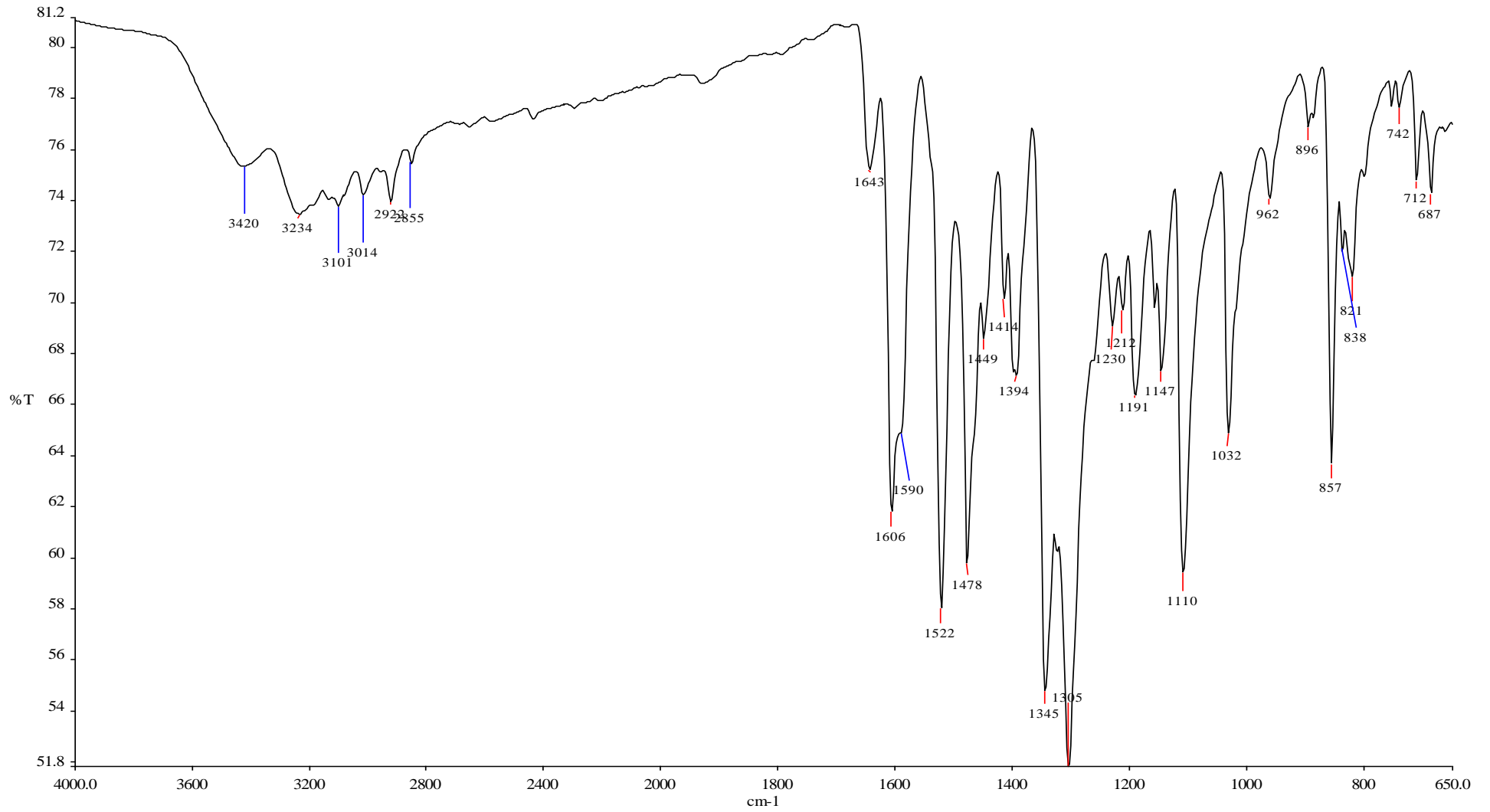
Ek Şekil 4. [Fe(HL¹)₂]Cl, (2b) kompleksinin IR spektrumu



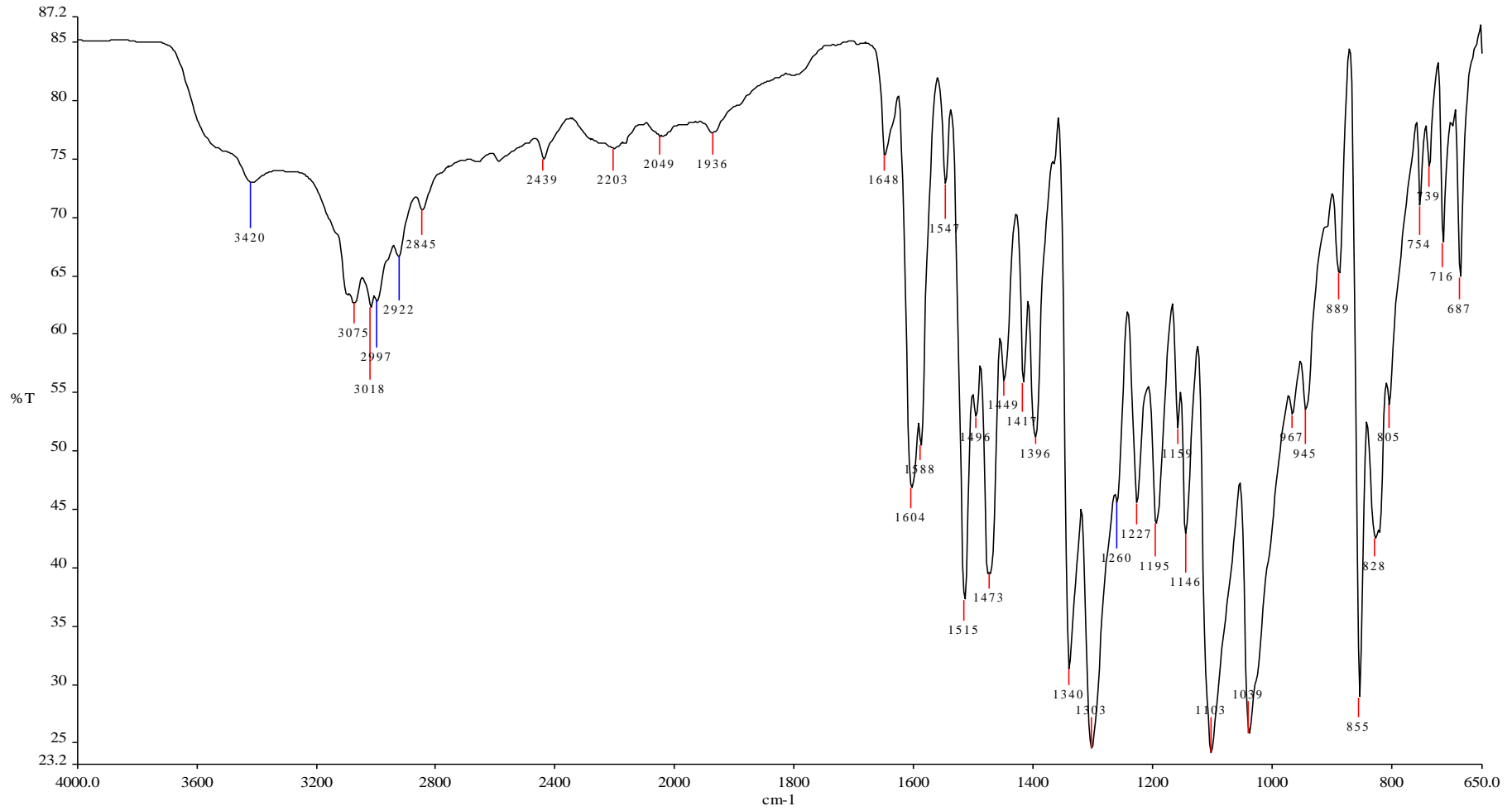
Ek Şekil 5. [Co(HL¹)₂], (2c) kompleksinin IR spektrumu



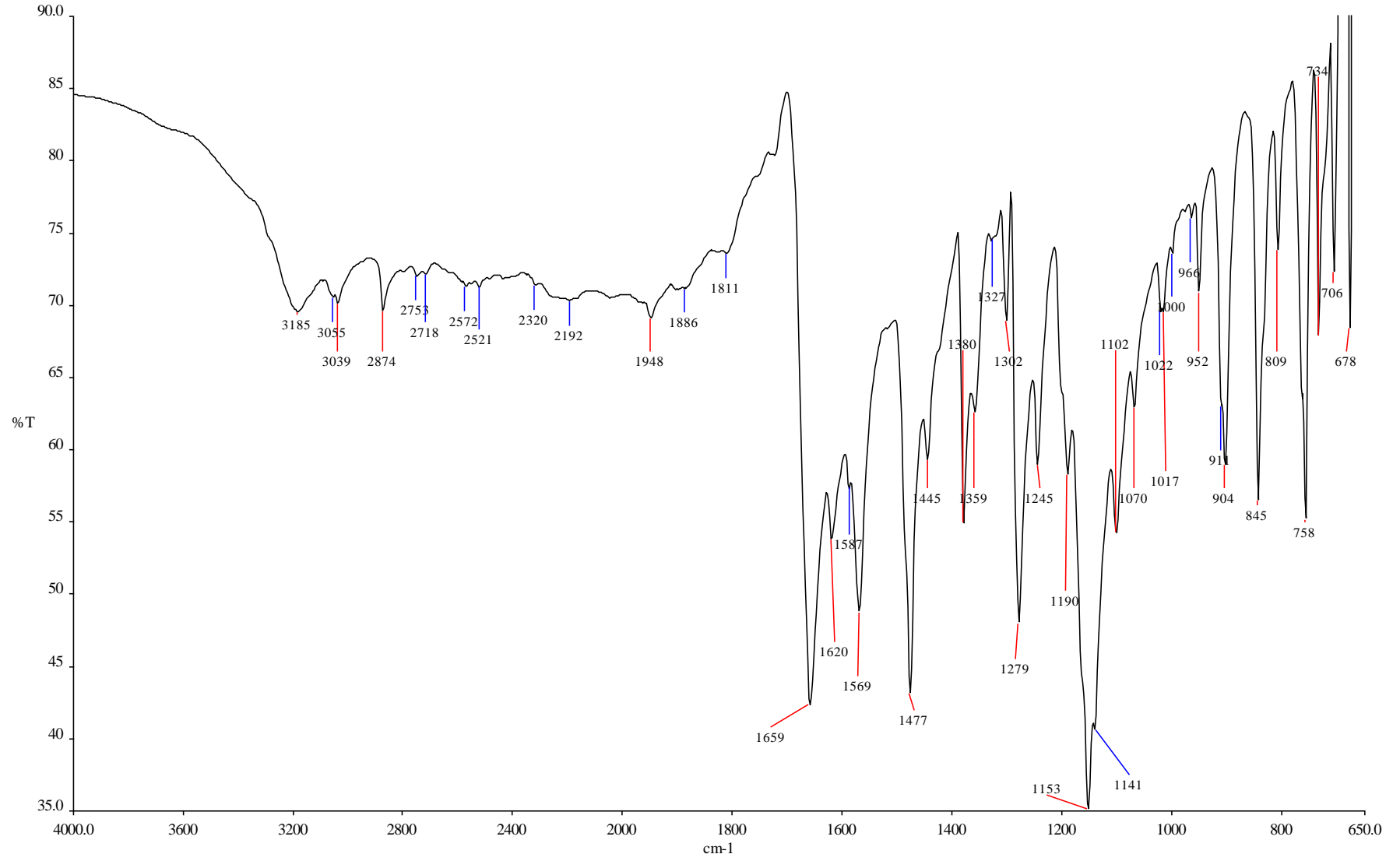
Ek Şekil 6. [Ni(HL¹)₂] (2d) kompleksinin IR spektrumu



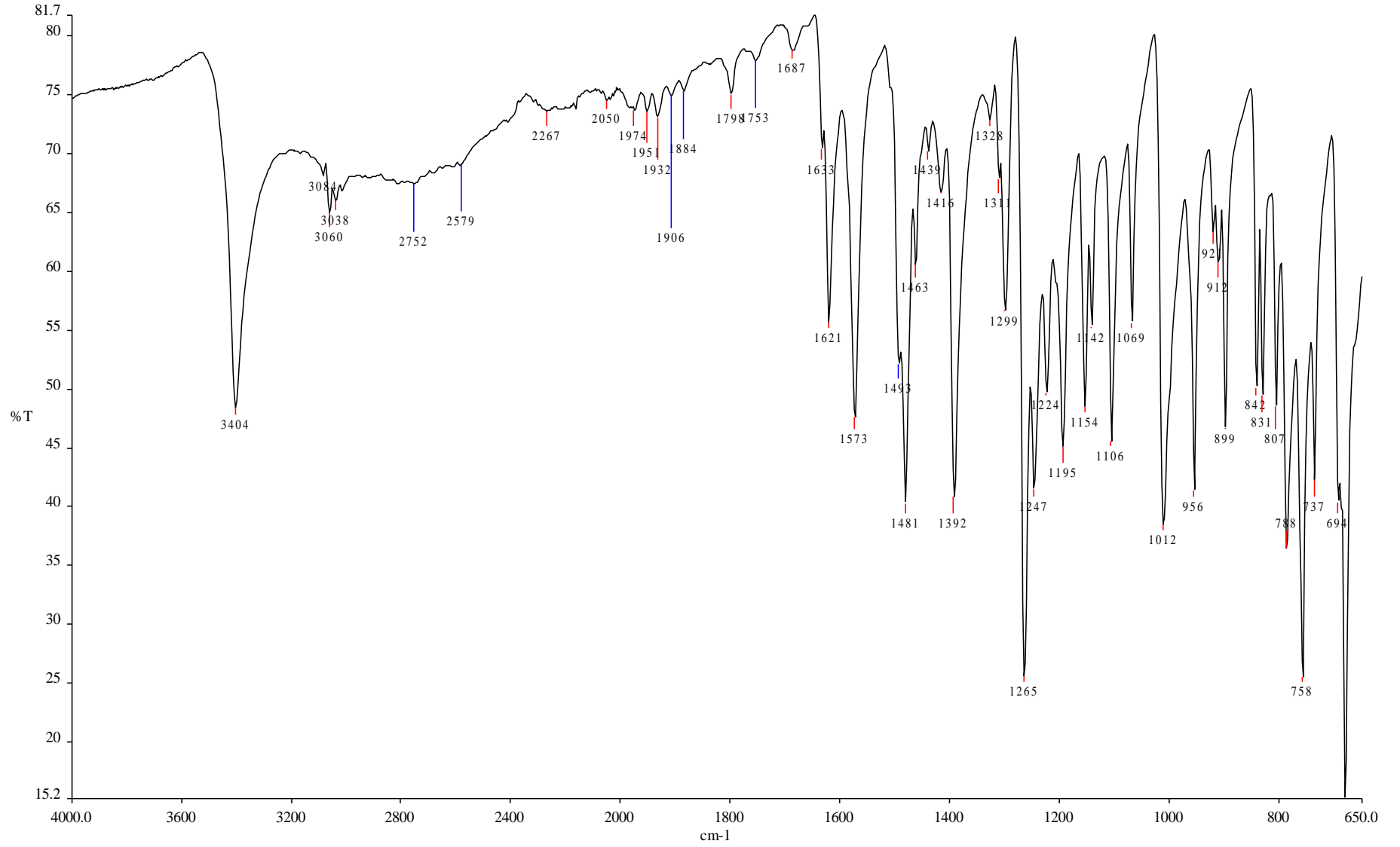
Ek Şekil 7. [Cu(HL¹)₂] (2e) kompleksinin IR spektrumu



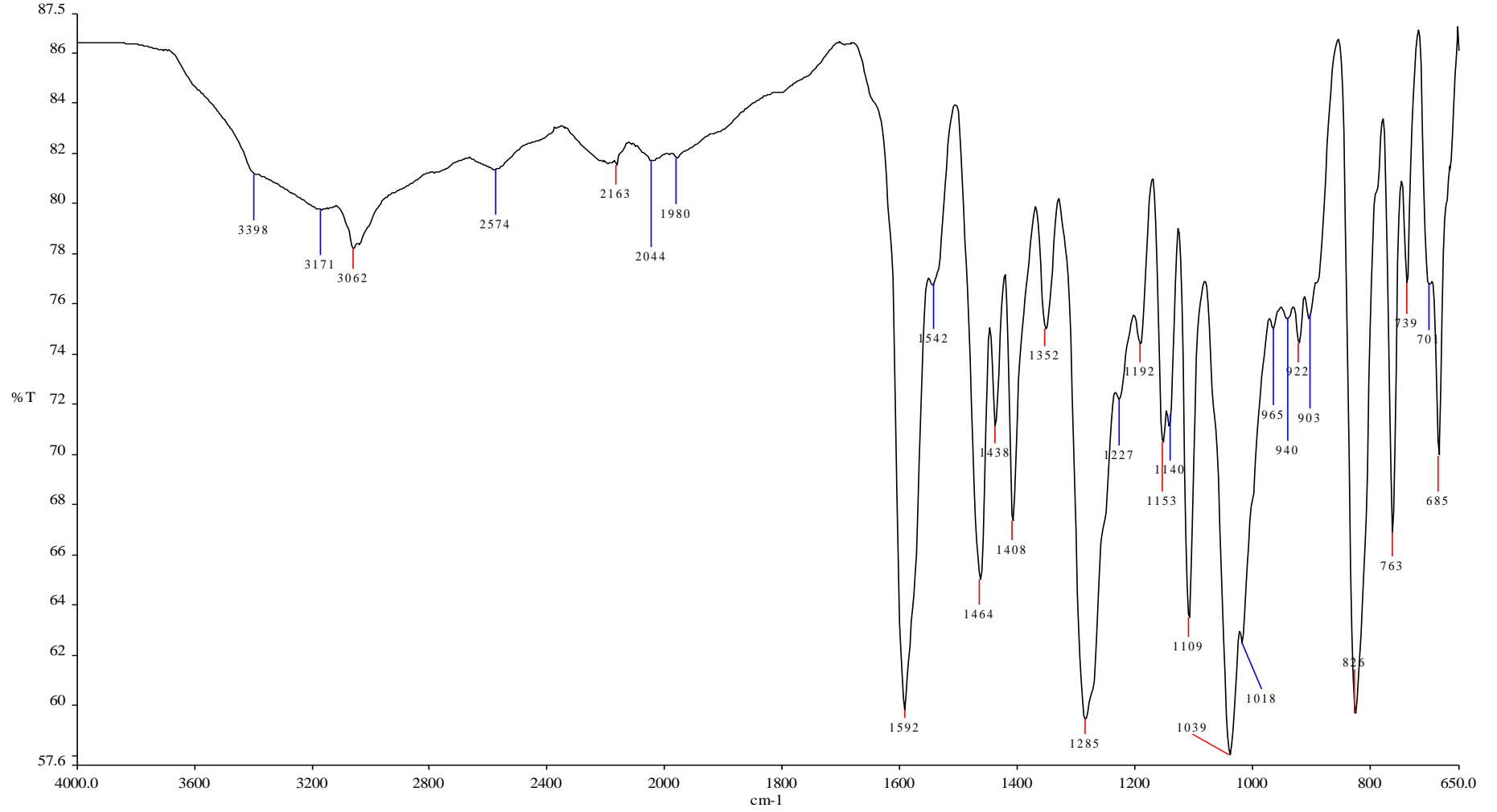
Ek Şekil 8. [Zn(HL¹)₂], (2f) kompleksinin IR spektrumu



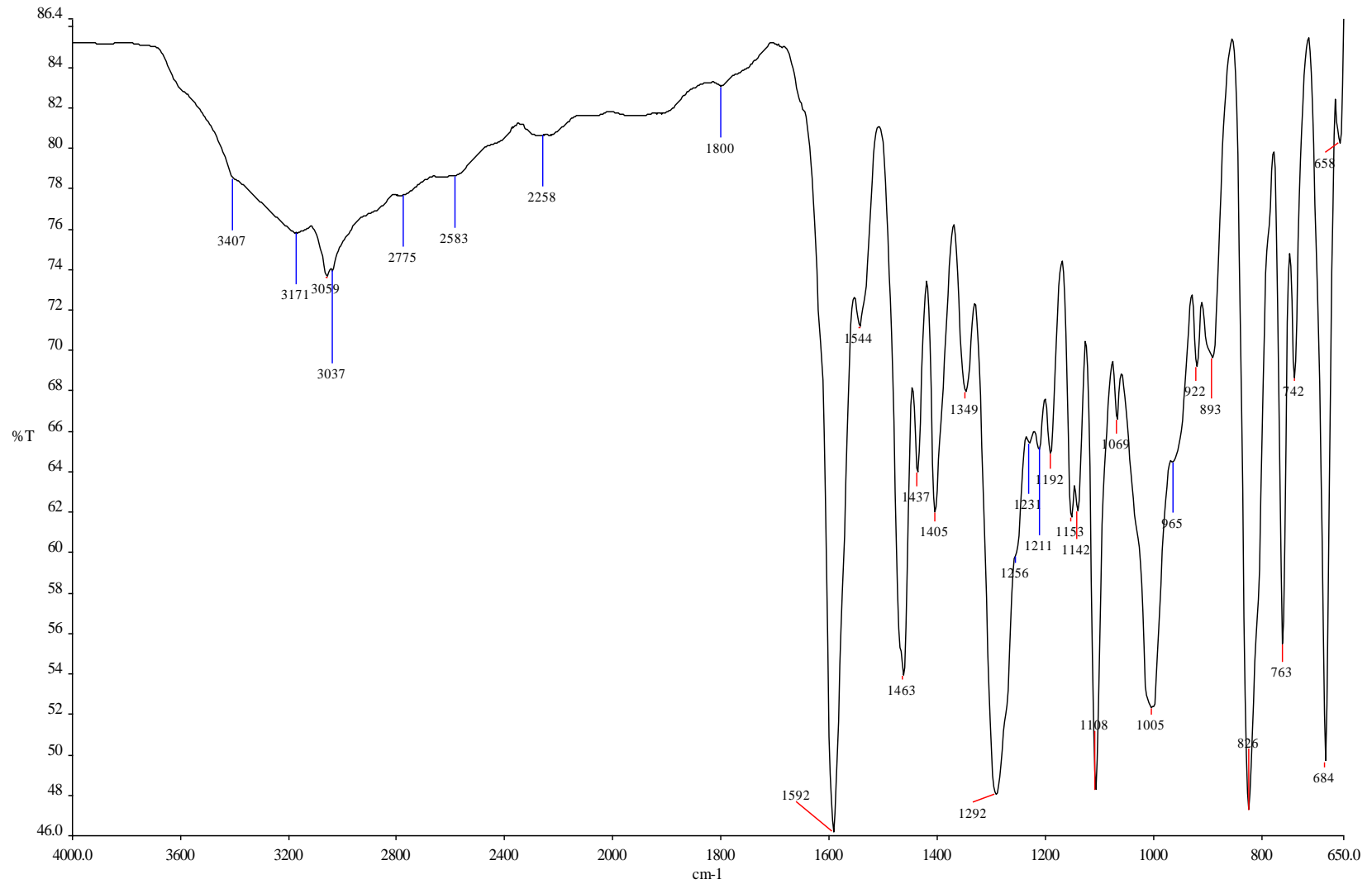
Ek Şekil 9. (3) Ligandının IR spektrumu



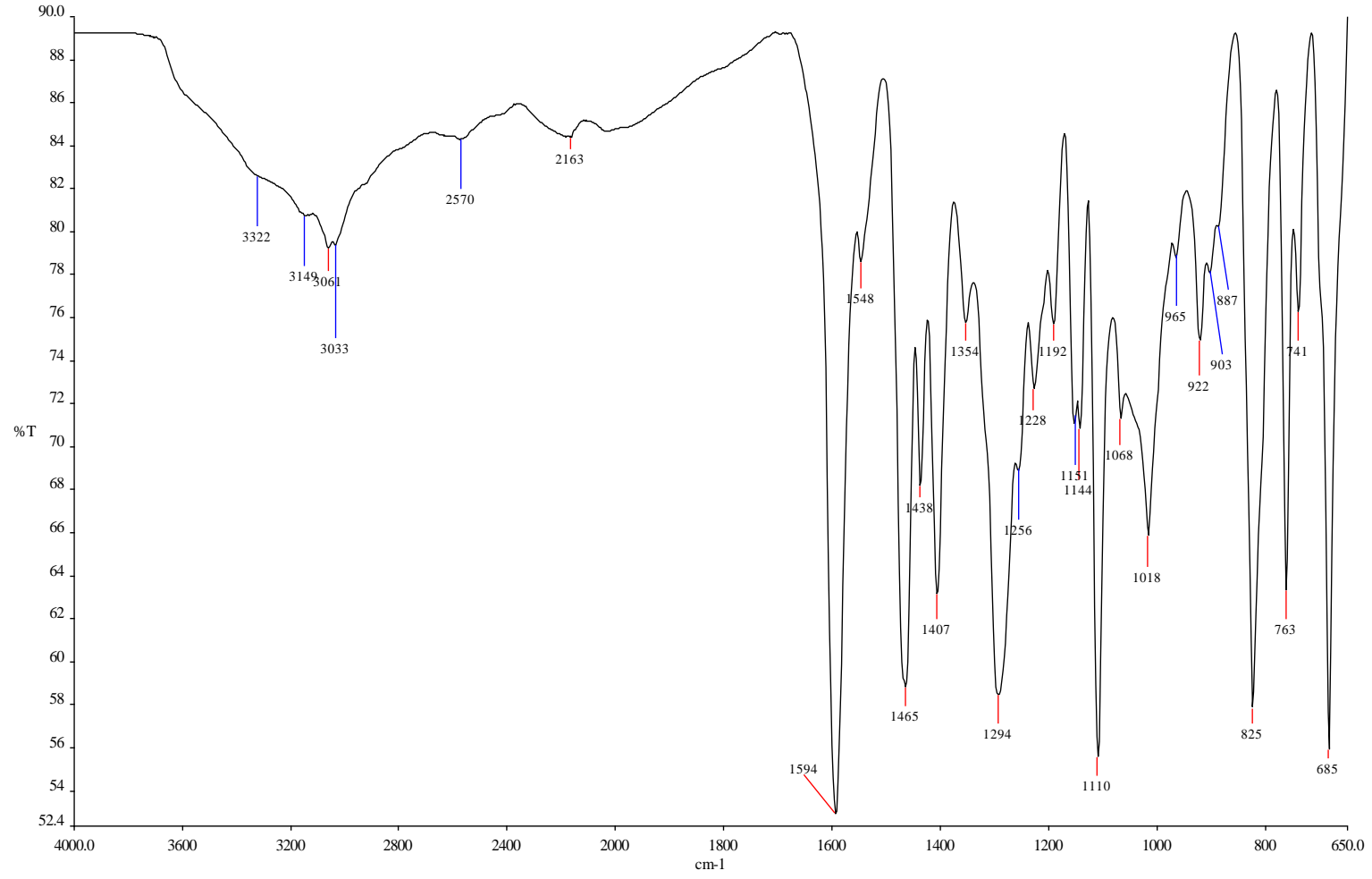
Ek Şekil 10. (4) ligandının IR spektrumu



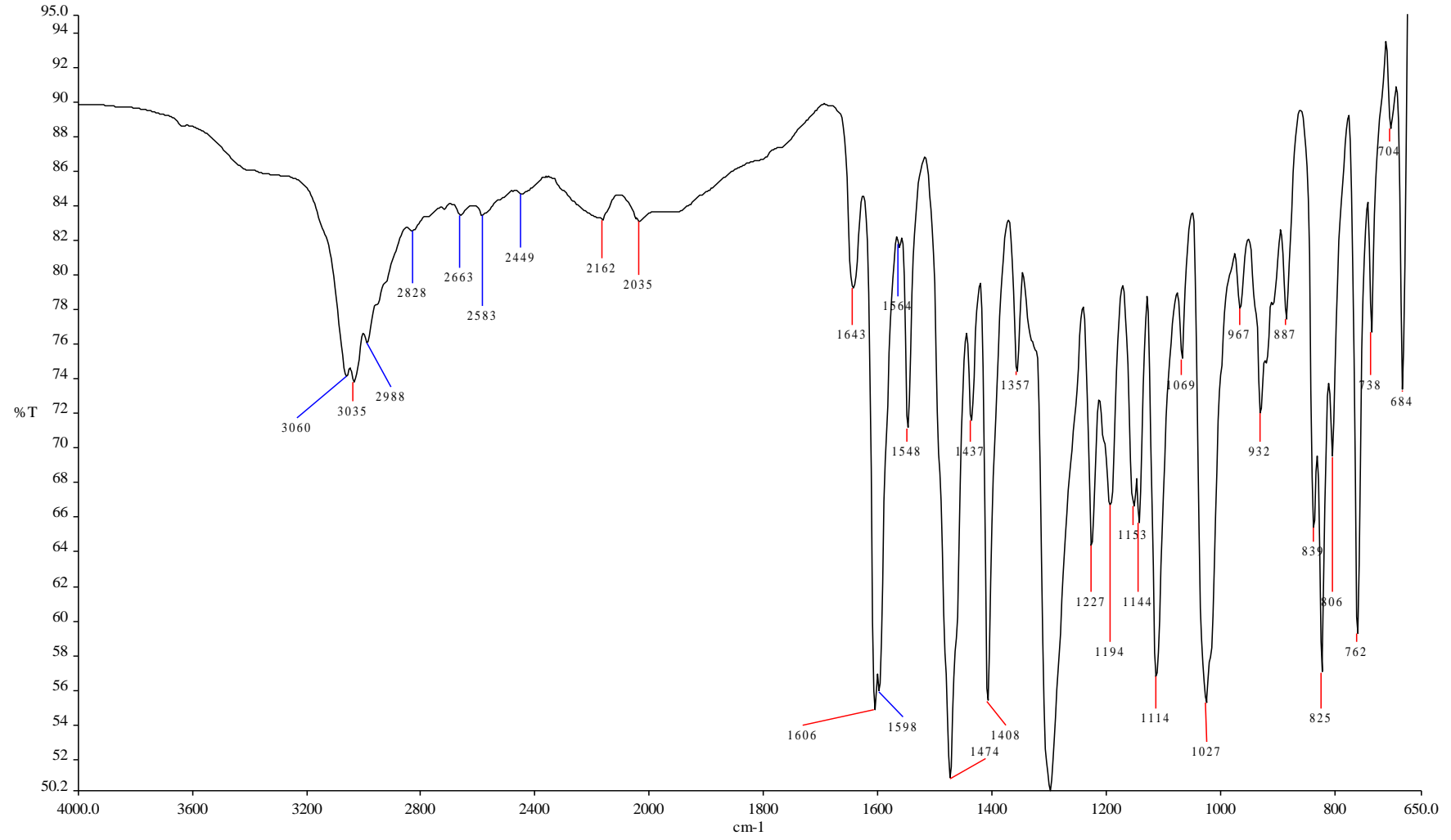
Ek Şekil 11. [Co(HL²)₂], (4a) kompleksinin IR spektrumu



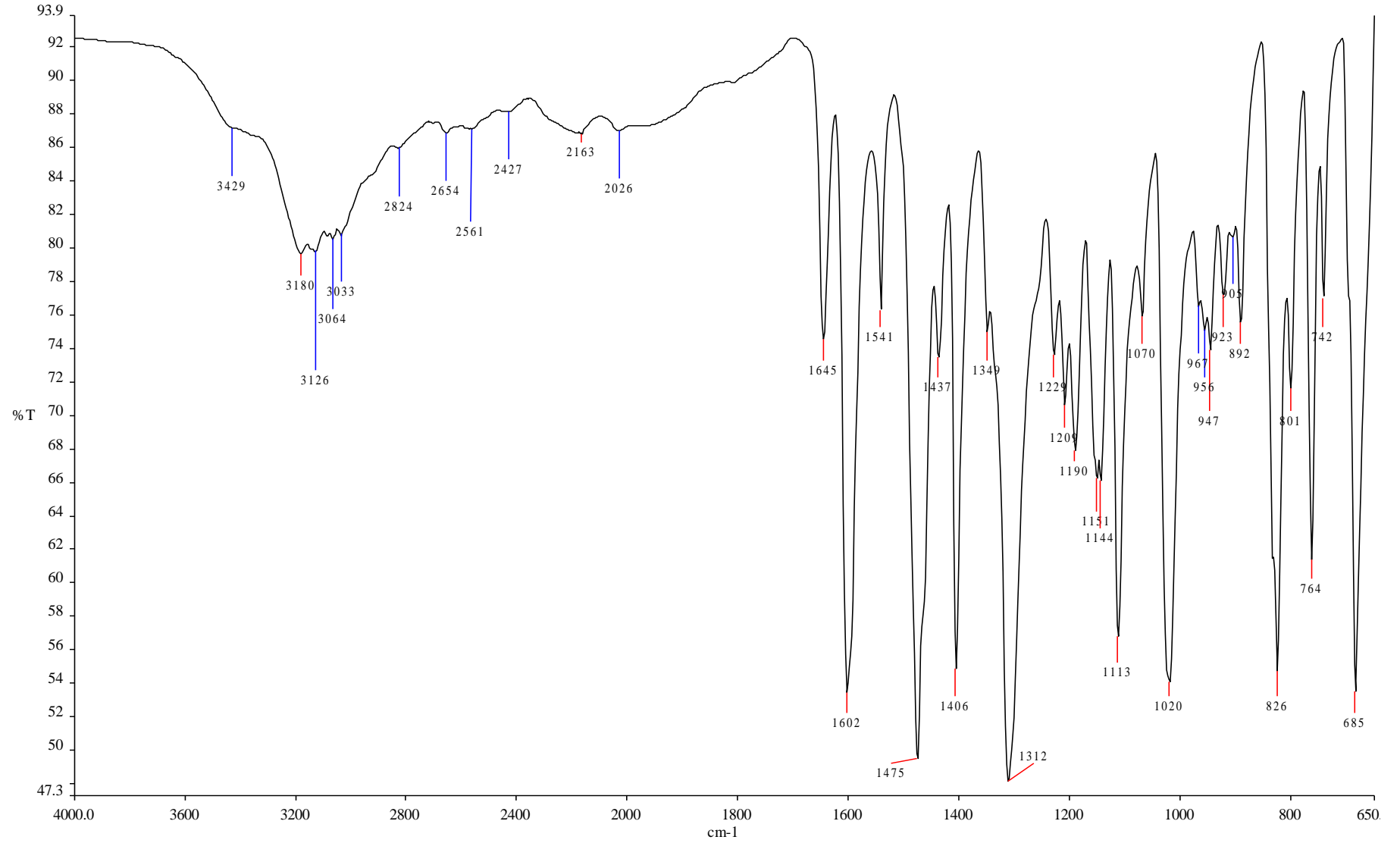
Ek Şekil 12. [Fe(HL²)₂Cl], (4b) kompleksinin IR spektrumu



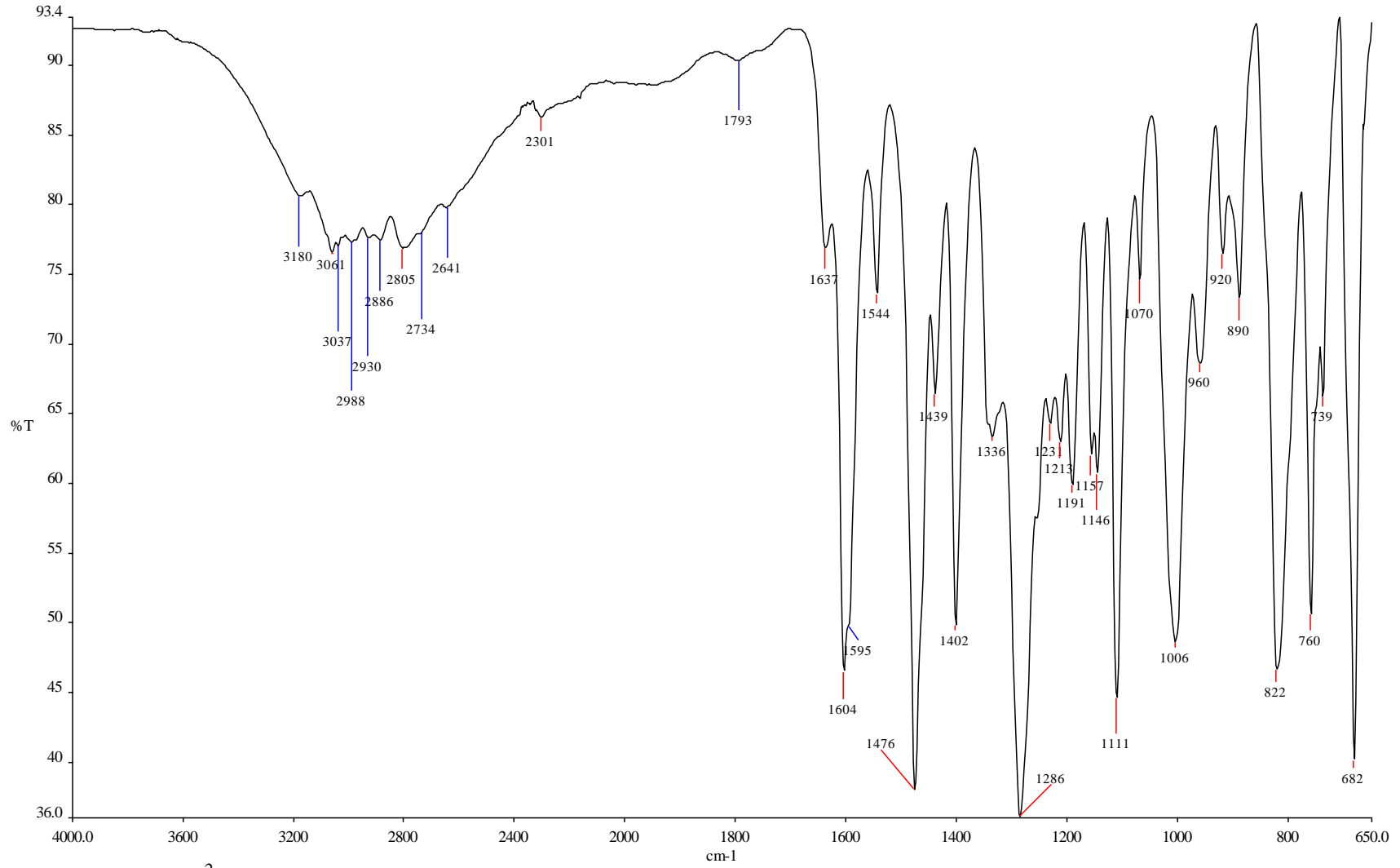
Şekil 13. [Co(HL²)₂], (4c) kompleksinin IR spektrumu



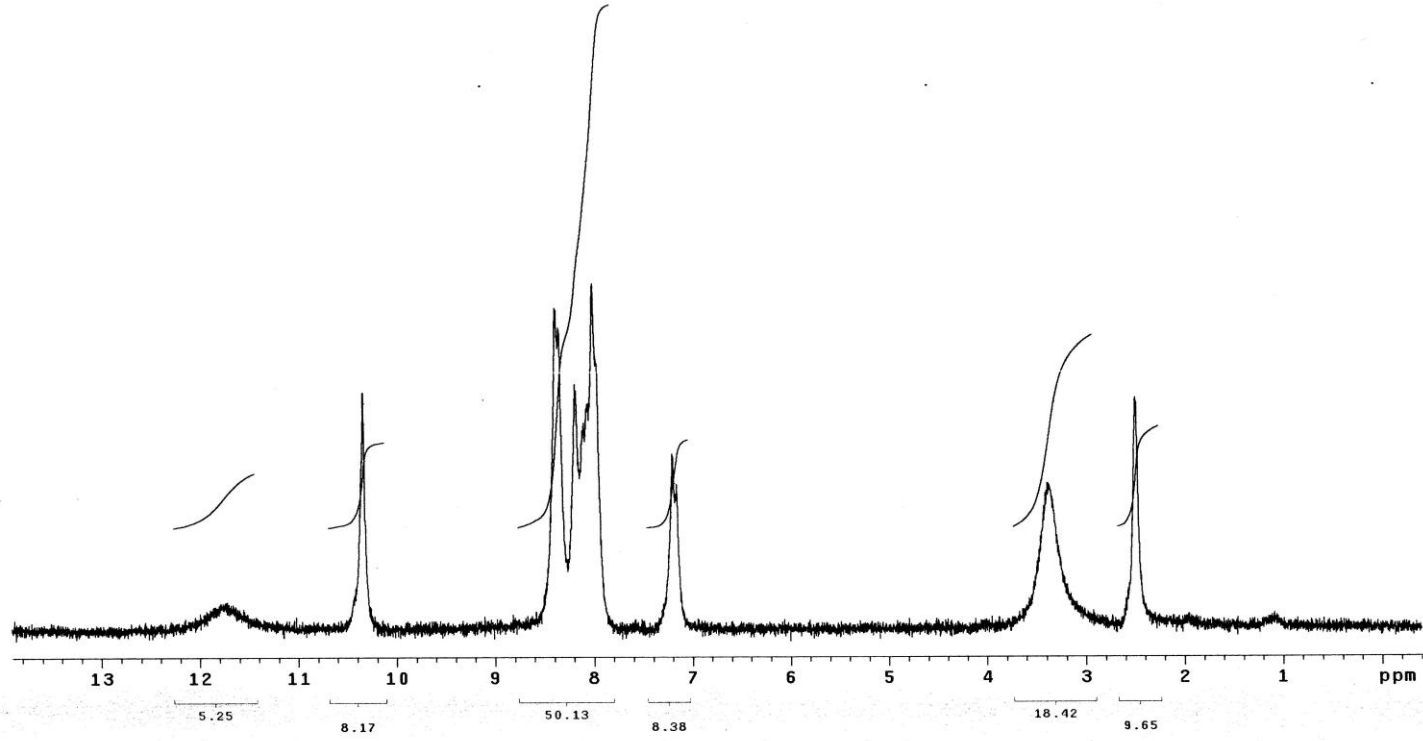
Ek Şekil 14. [Ni(HL²)₂], (4d) kompleksinin IR spektrumu



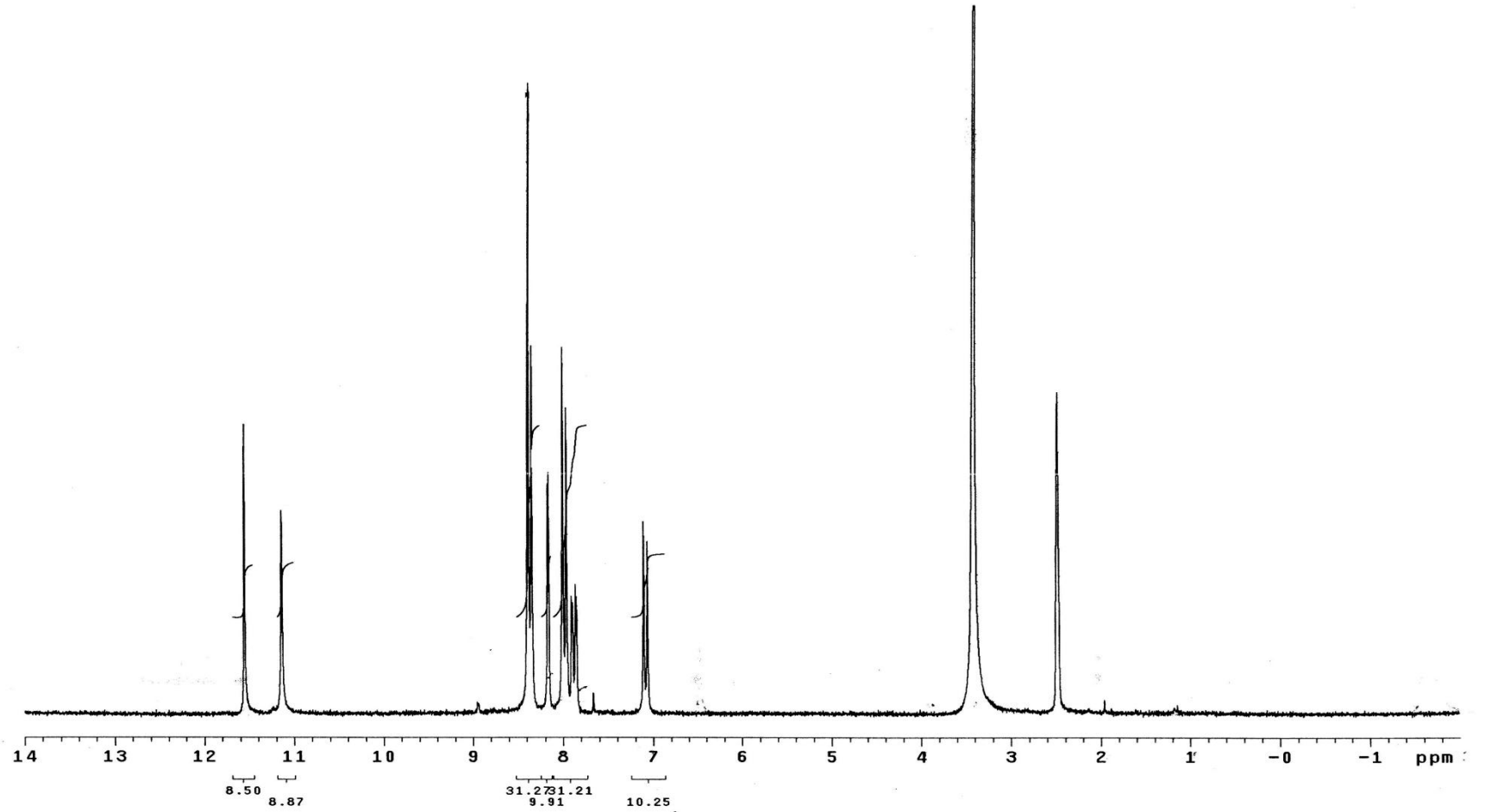
Ek Şekil 15. [Cu(HL²)₂], (4e) kompleksinin IR spektrumu



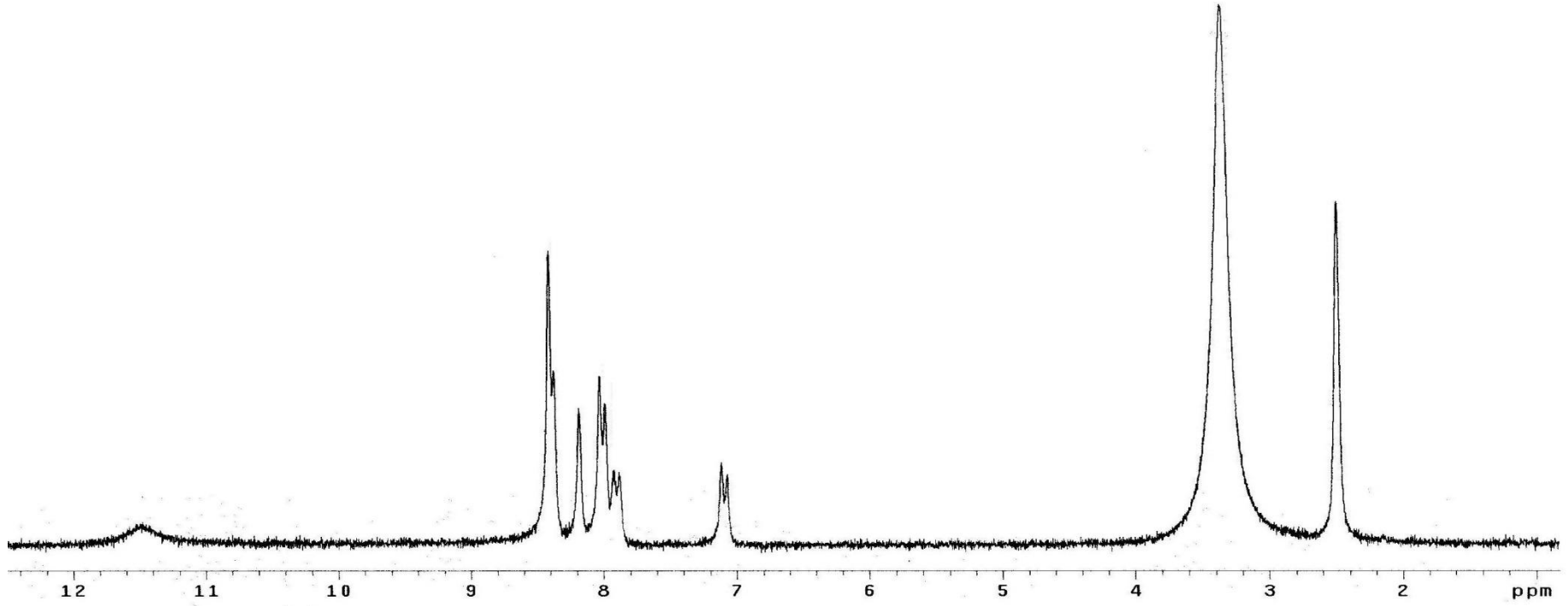
Ek Şekil 16. [Zn(HL²)₂], (4f) kompleksinin IR spektrumu



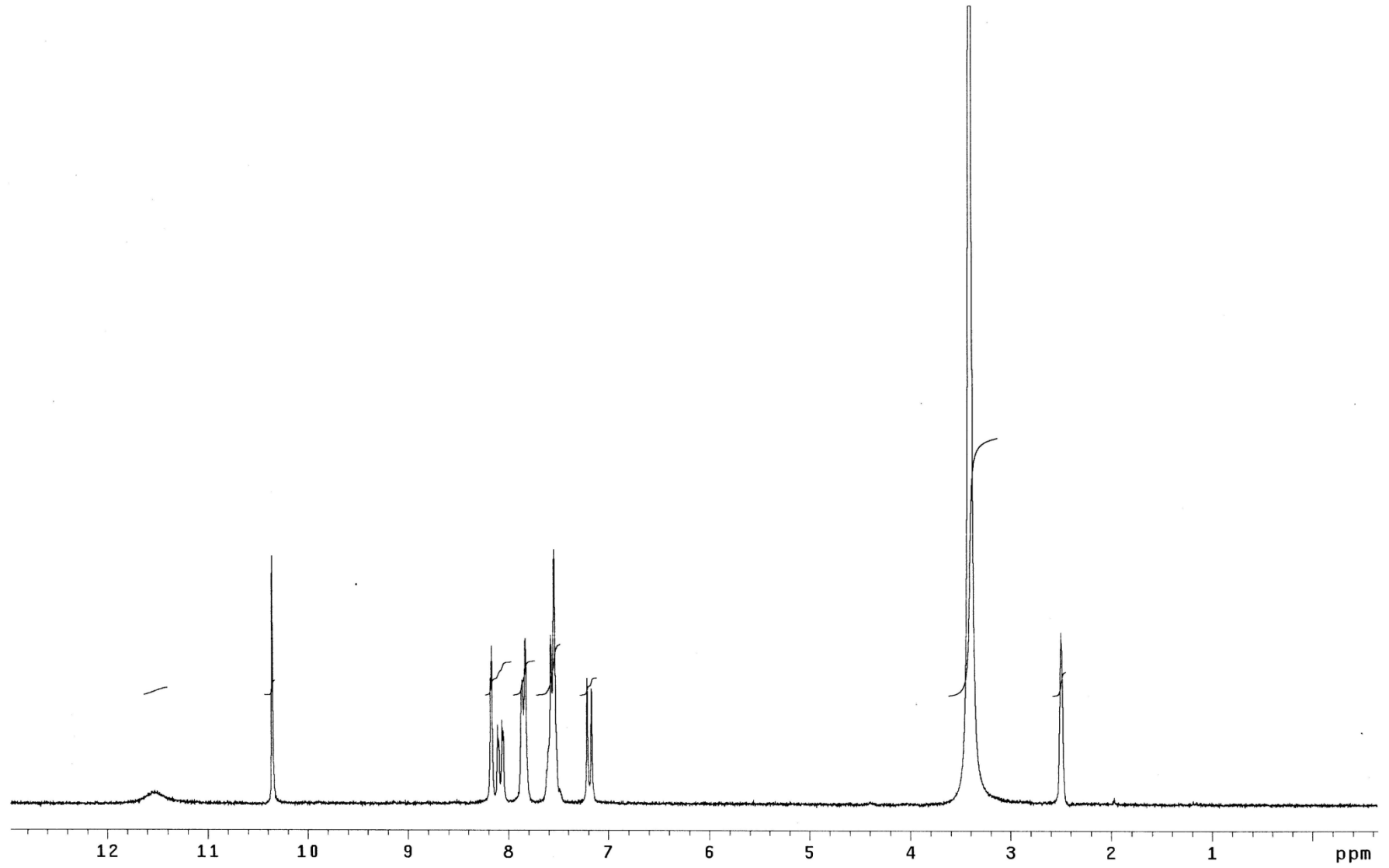
Ek Şekil 17. (1)'in NMR spektrumu



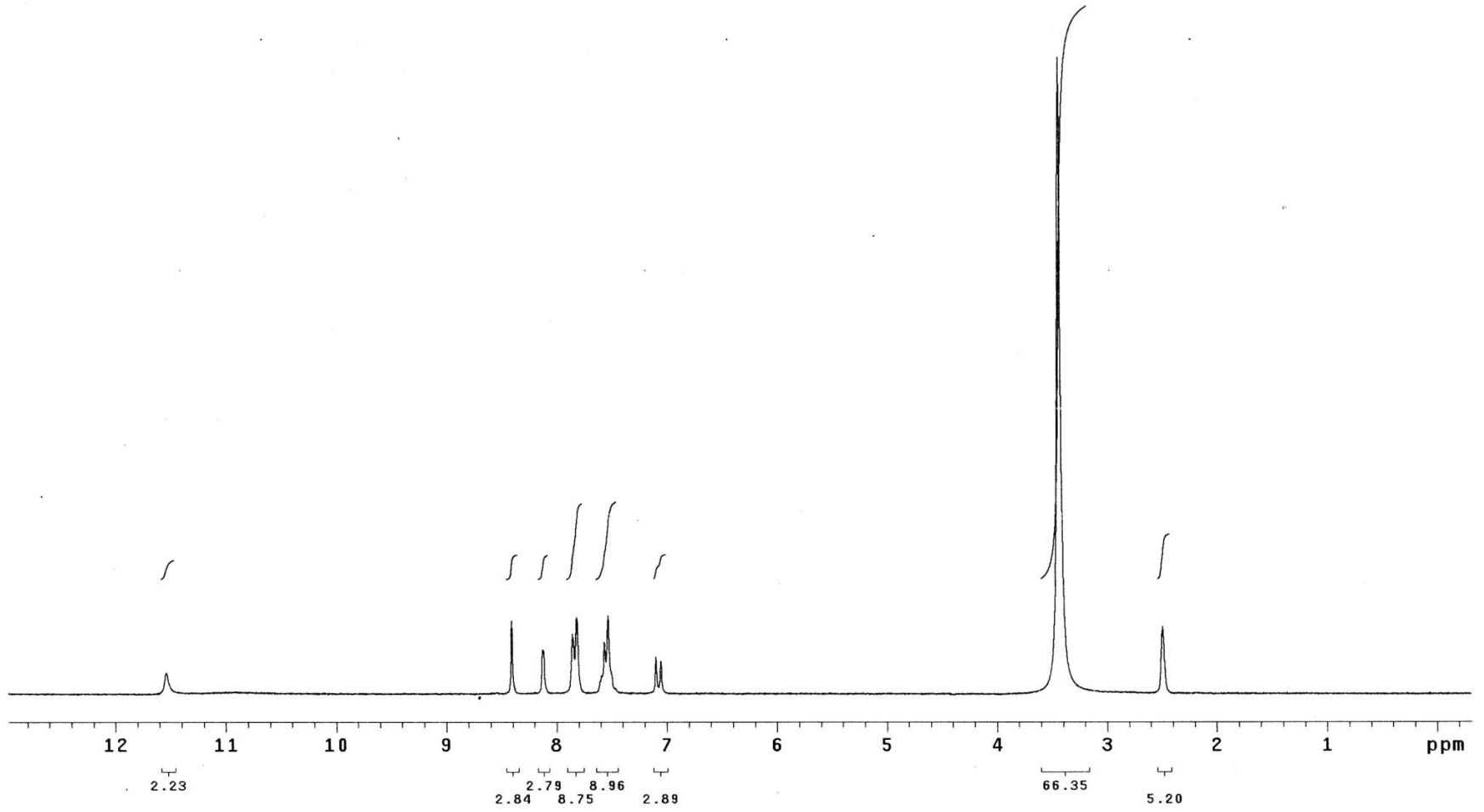
Ek Şekil 18. $\text{H}_2\text{L}^1(2)$ ligandının NMR spektrumu



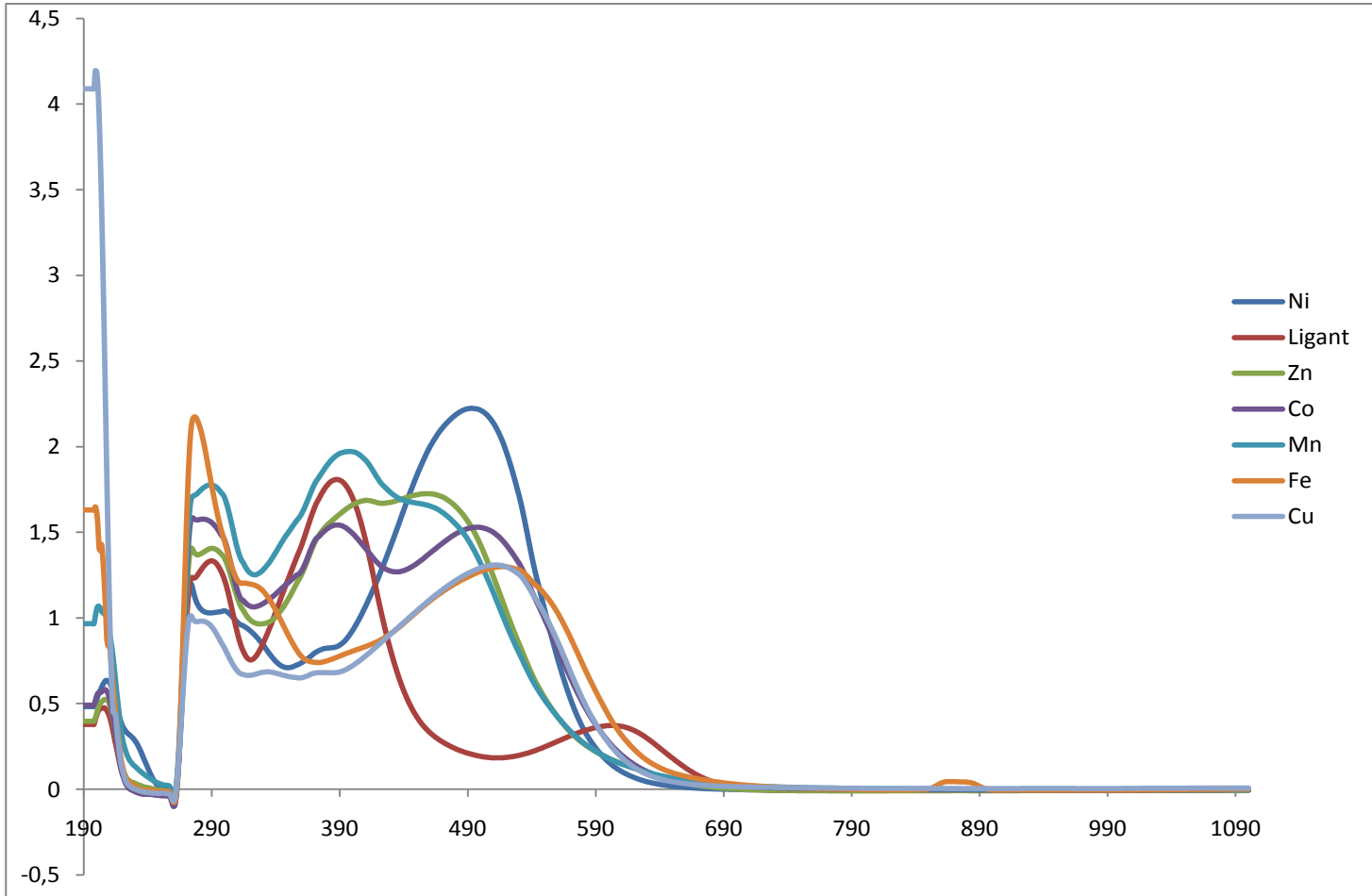
Ek Şekil 19. [Ni(HL¹)₂], (2d) kompleksinin NMR spektrumu



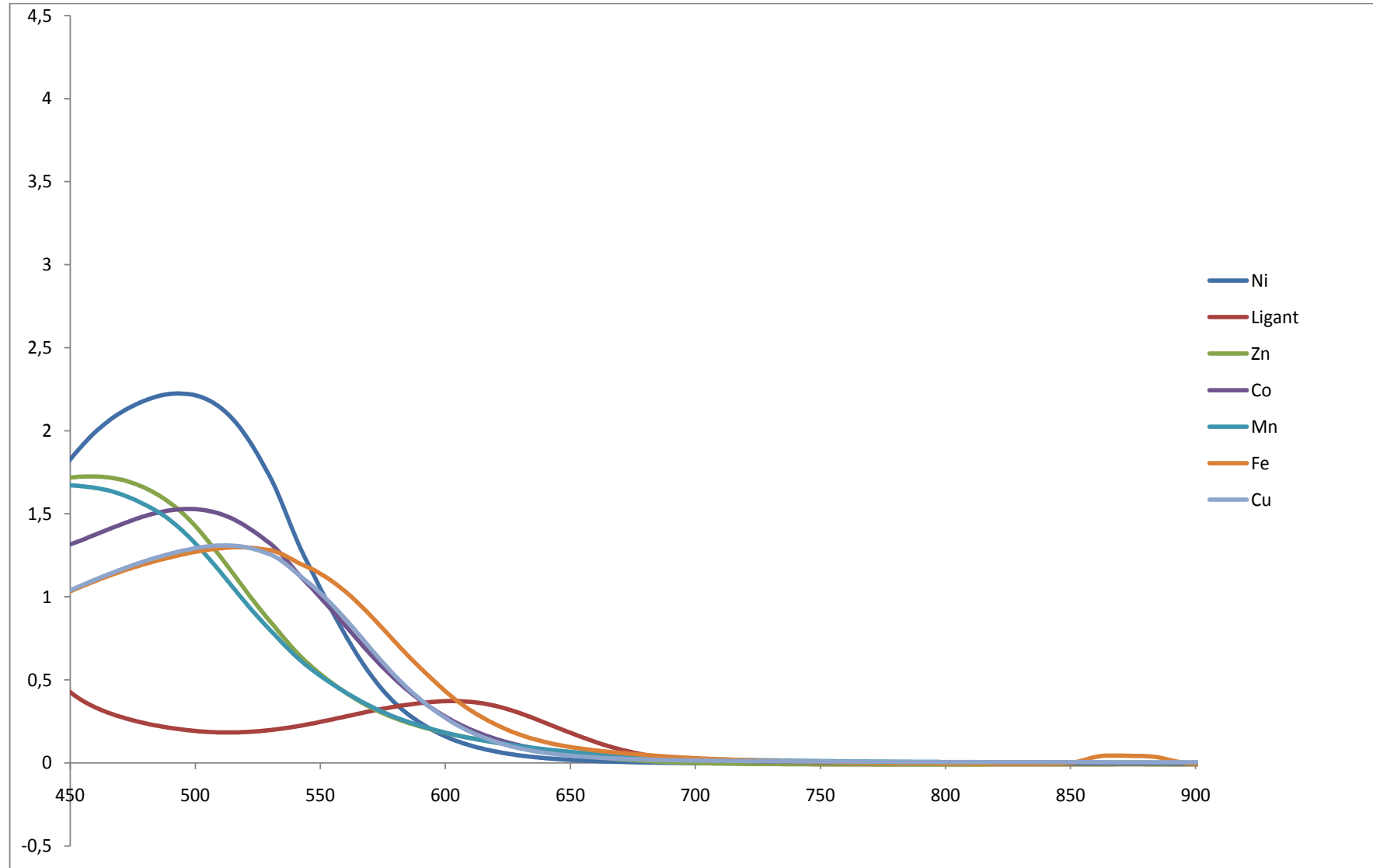
Ek Şekil 20. (3)'ün NMR spektrumu



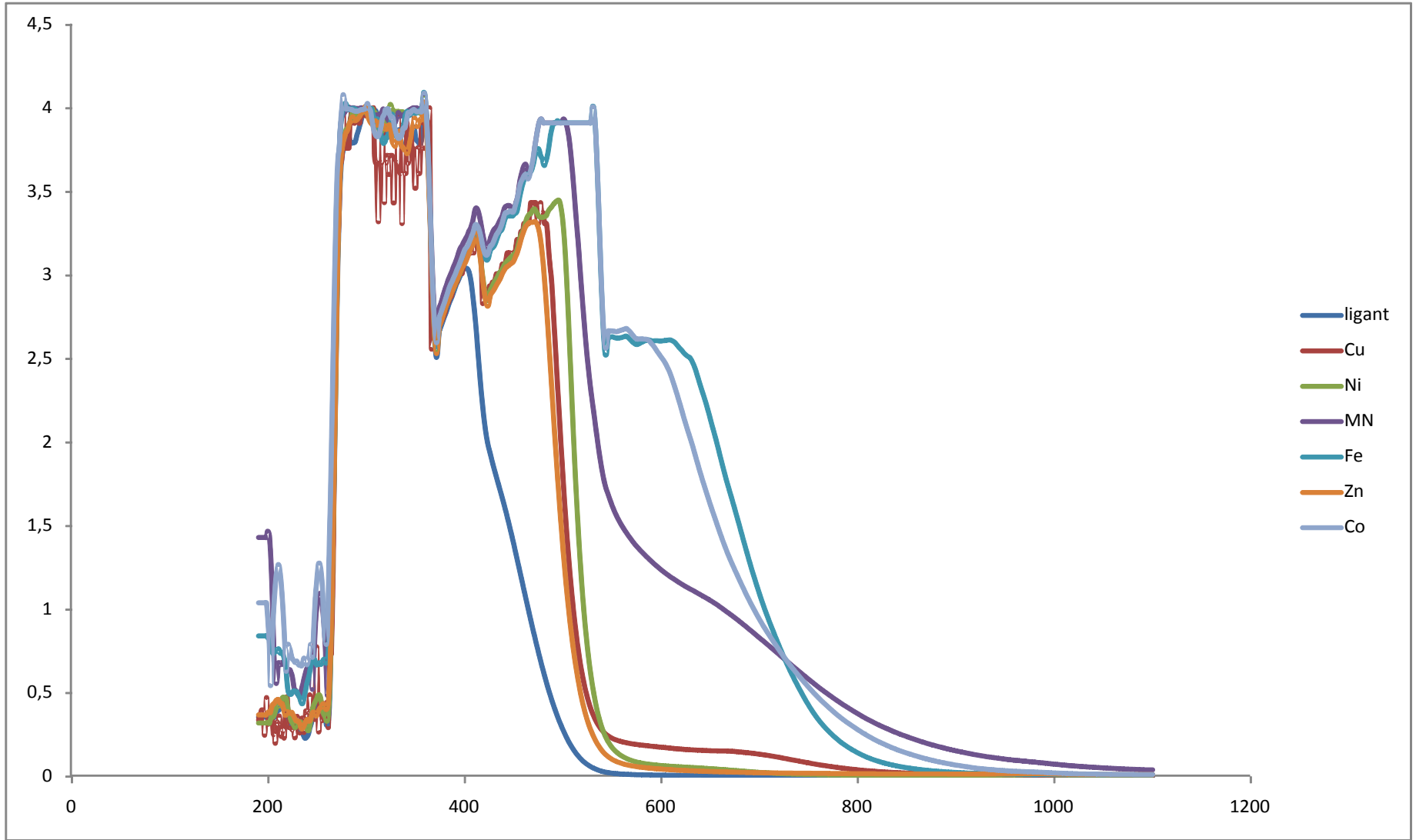
Ek Şekil 21. H₂L², (4) ligandının NMR spektrumu



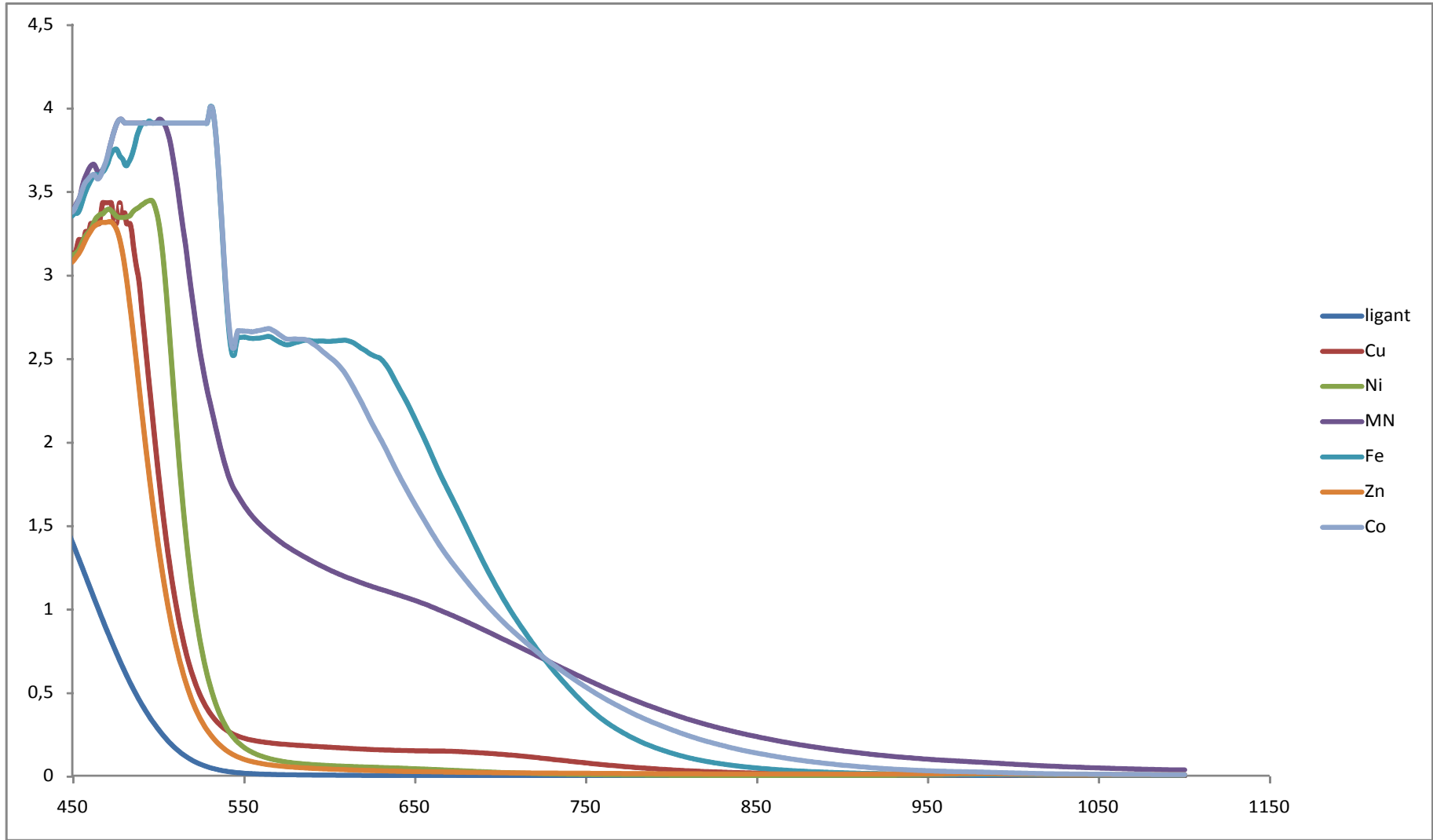
Ek Şekil 22. H₂L¹, (2) ligandı komplekslerinin UV spektrumu(190-1100 cm⁻¹)



Ek Şekil 23. H₂L¹, (2) ligandı komplekslerinin UV spekttrumu(450-900 cm-1)

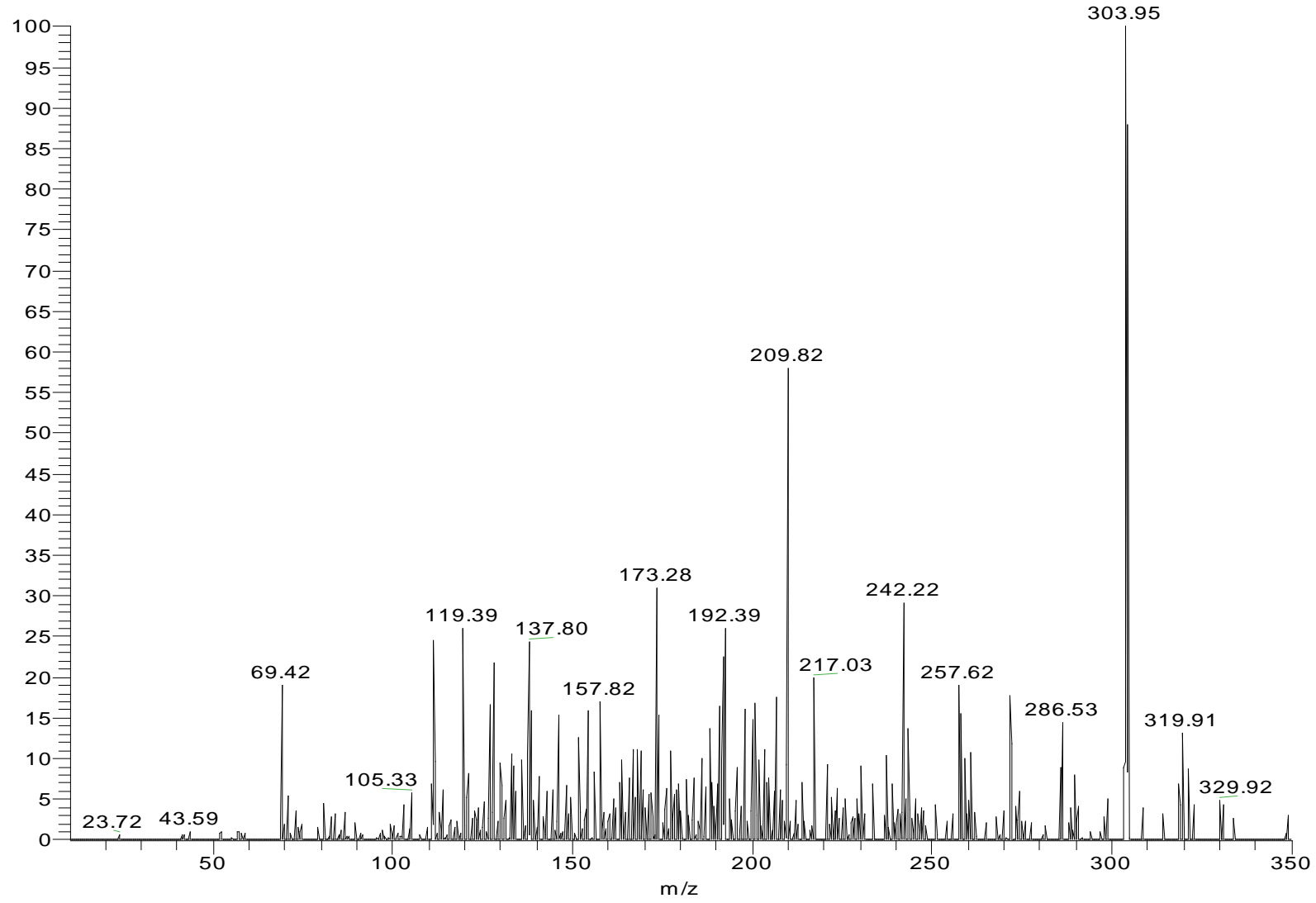


Ek Şekil 24. H₂L², (4) ligandı komplekslerinin UV spektrumu(190-1100 cm⁻¹)



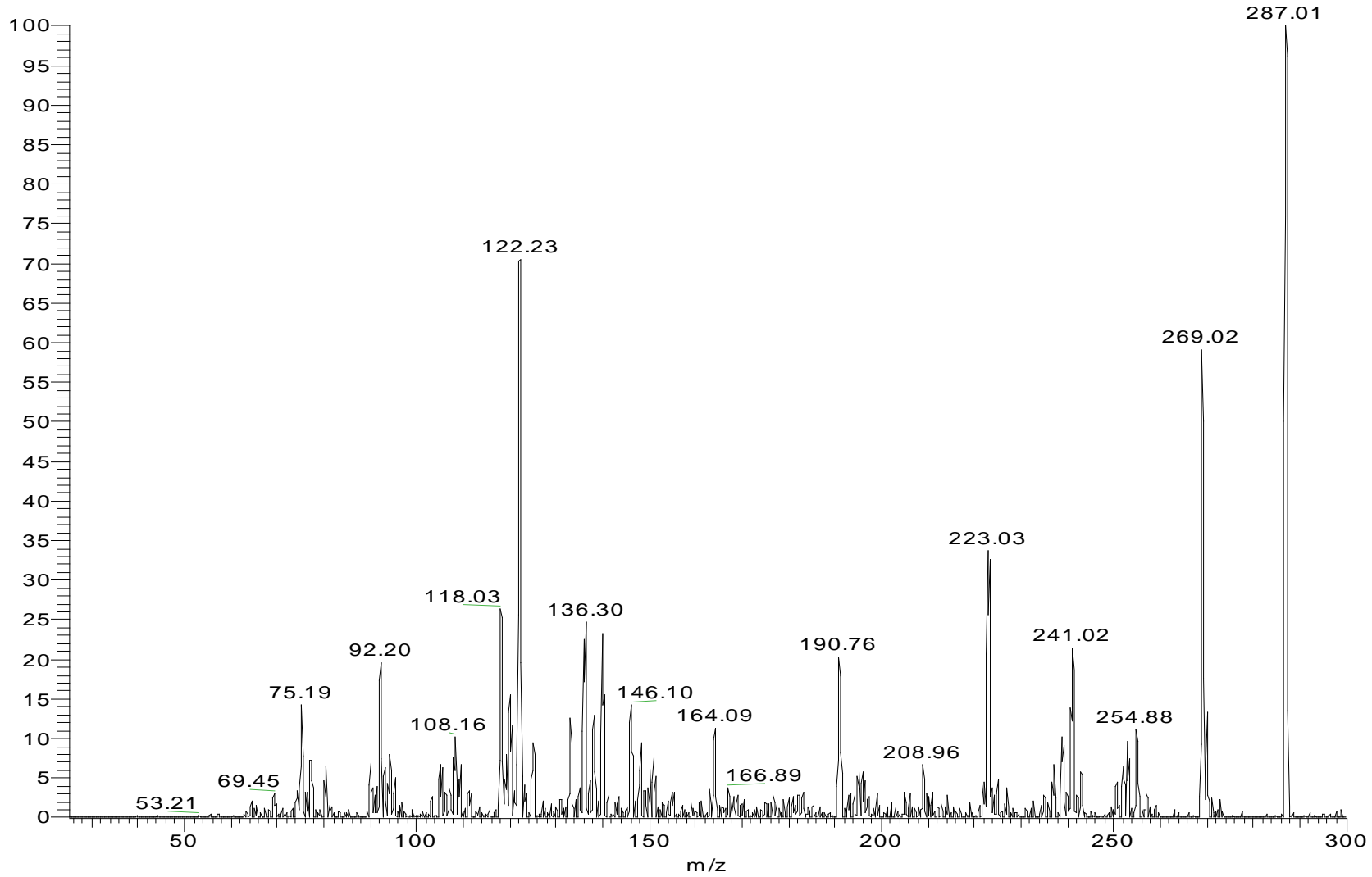
Ek Şekil 25. H_2L^2 , (4) ligandı komplekslerinin UV spektrumu($450\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$)

NITROALDEHIT #303-346 RT: 2.71-3.12 AV: 44 NL: 1.04E4
T: + p ESI Full ms2 304.000 [10.070-350.000]



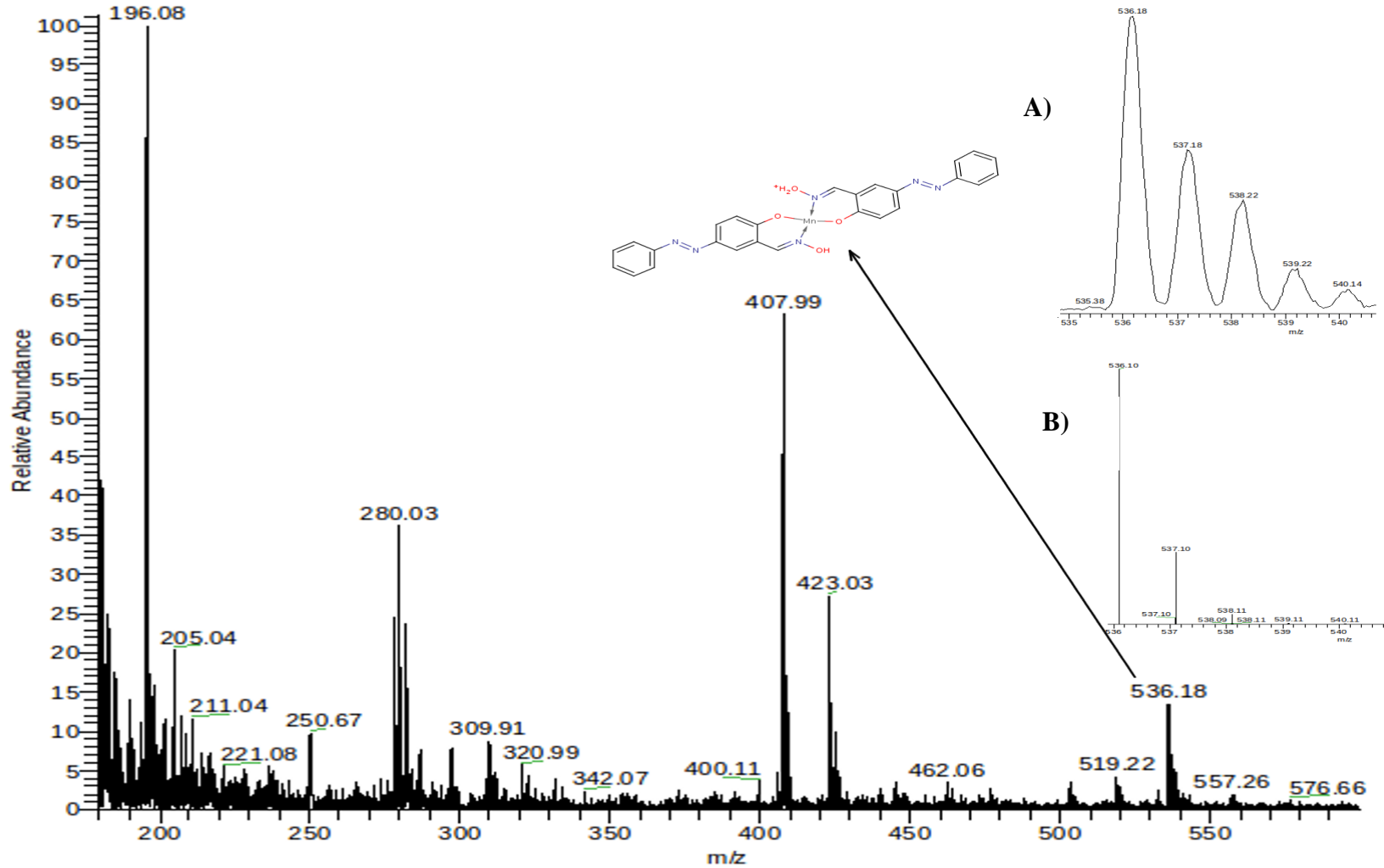
Ek Şekil 26. (1) ligandının kütle spektrumu(MS-MS)

KAAN-OKSIM 310312011 #1584-1717 RT: 20.60-21.83 AV: 134 NL: 1.12E5
T: + p ESI Full ms2 287.000 [25.070-300.000]



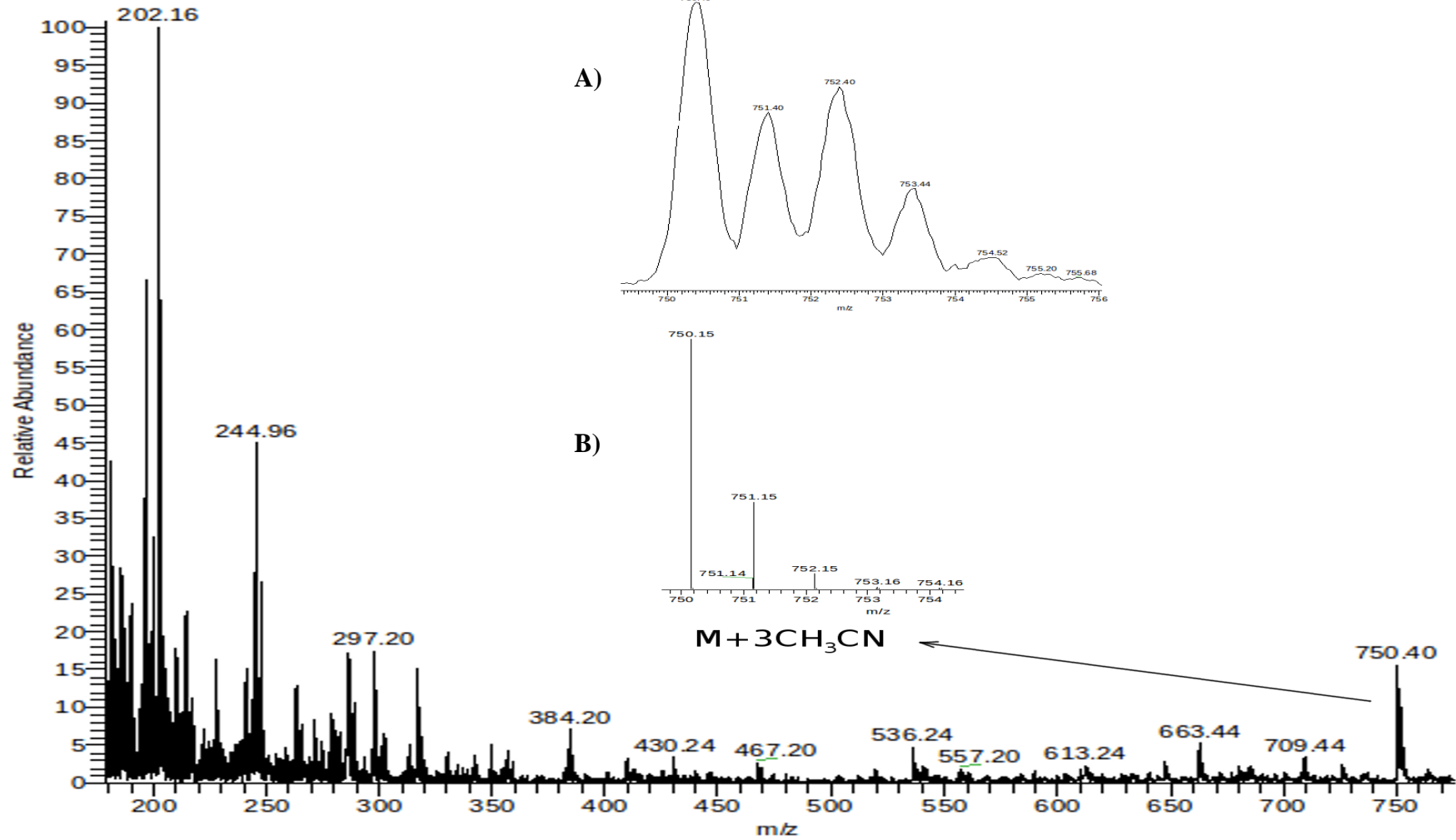
Ek Şekil 17. H₂L¹, (2) ligandının kütle spektrumu(MS-MS)

OKSIMMANGAN #379-457 RT: 4.65-5.60 AV: 79 SB: 694 8.41-13.79 ,0.11-3.23 NL: 2.11E5
T: + p ESI Q1MS [104.040-750.000]



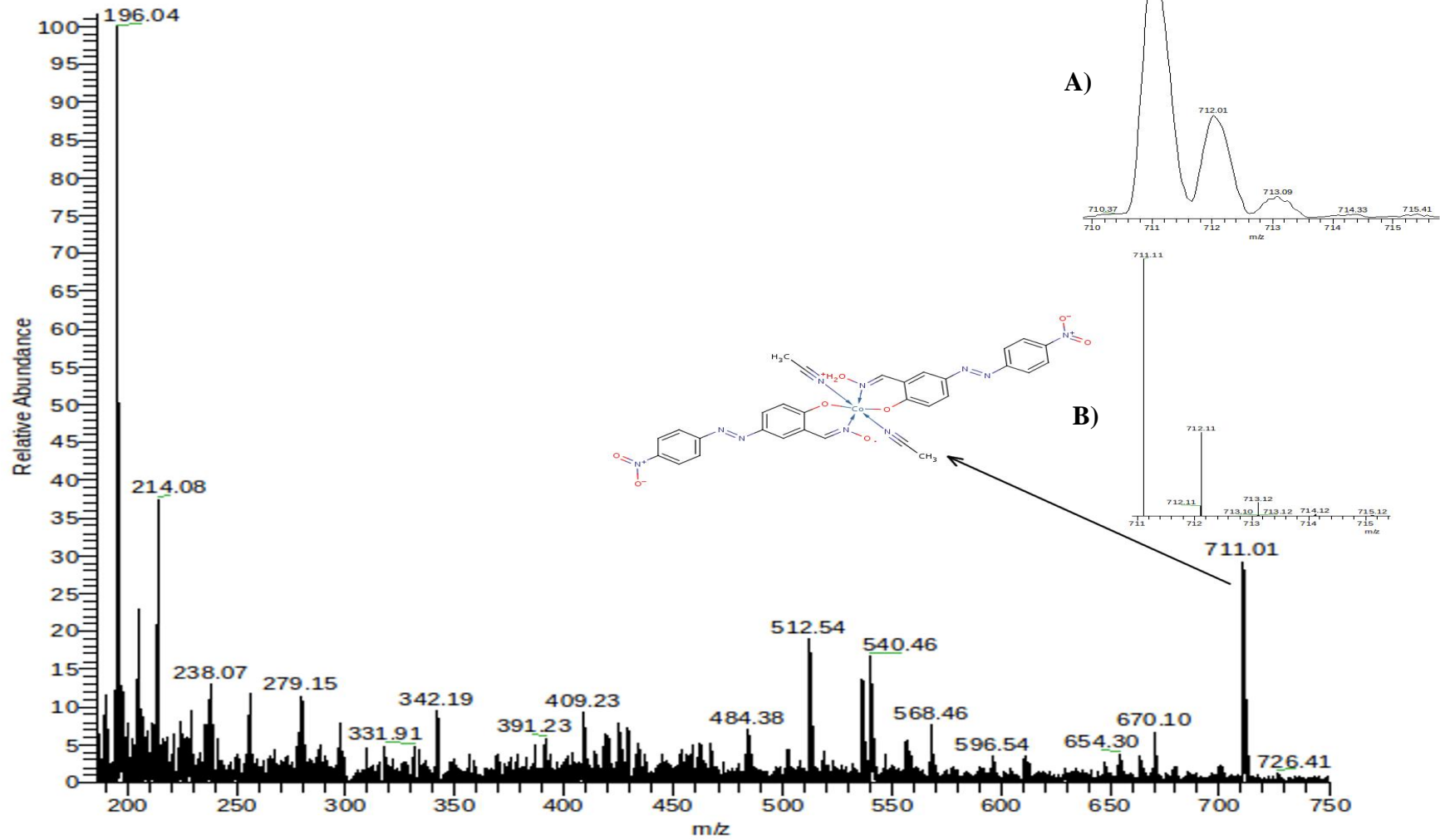
Ek Şekil 28. [Mn(HL¹)₂] (2a) kompleksinin kütle spektrumu, A:Deneysel moleküler iyon piki, B:Simule edilmiş moleküler iyon piki.

Fe 02052011 #267-540 RT: 3.61-7.37 AV: 274 SM: 11B NL: 2.38E4
T: + p ESI Q1MS [104.040-1500.000]



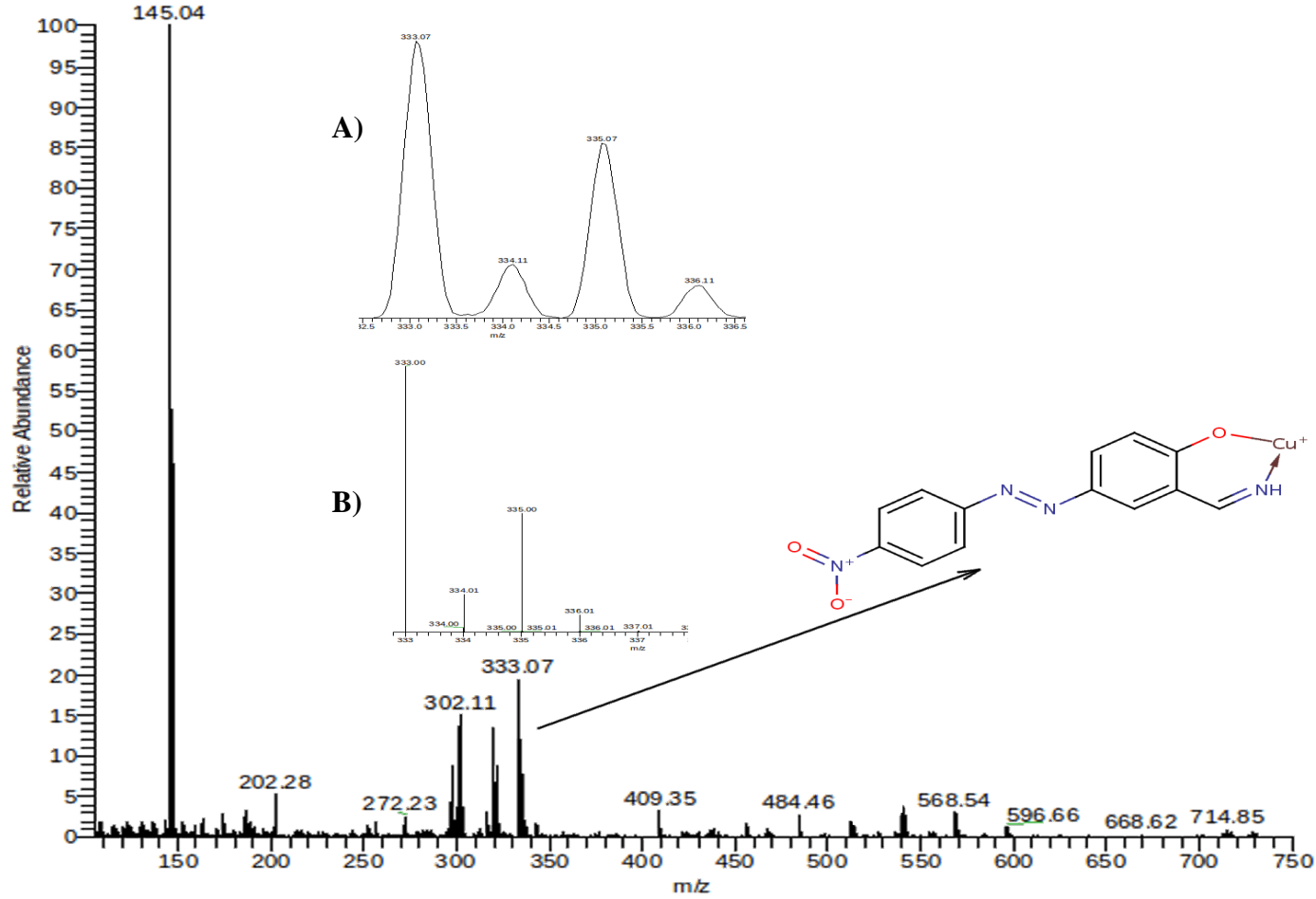
Ek Şekil 29. $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2]\text{Cl}$, (**2b**) kompleksinin kütle spektrumu, A:DeneySEL moleküler iyon piki, B:Simule edilmiş moleküler iyon piki.

OKSIMKOBALT #284-629 RT: 3.49-7.72 AV: 346 SB: 453 9.37-11.79 , 0.01-3.13 NL: 5.95E4
T: + p ESI Q1MS [104.040-750.000]



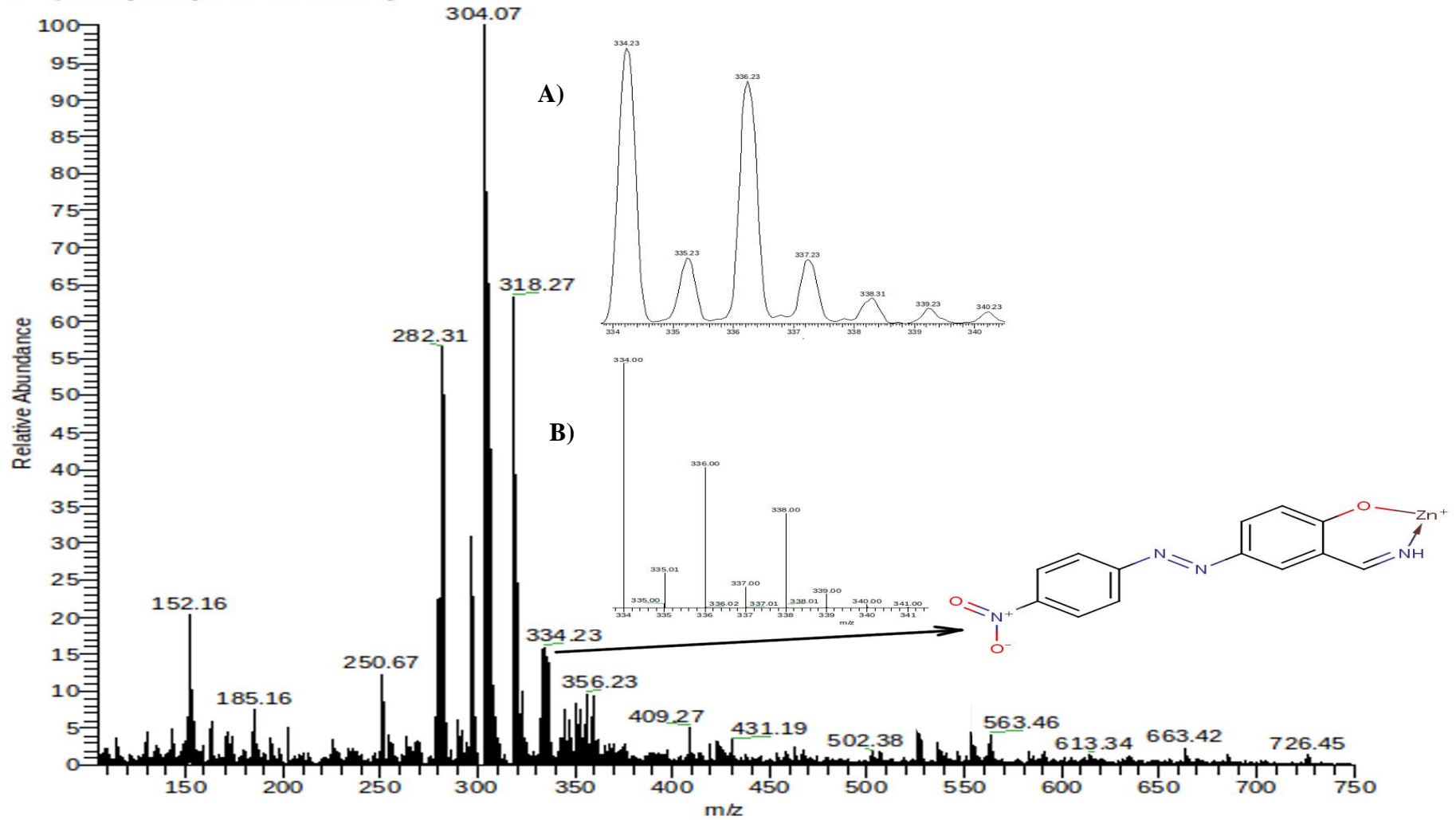
Ek Şekil 30. $[\text{Co}(\text{HL}^1)_2]$, (**2c**) kompleksinin kütle spektrumu, A:Deneysel moleküler iyon piki, B:Simule edilmiş moleküler iyon piki.

OKSIMBAKIR #319-797 RT: 3.91-9.78 AV: 479 SB: 781 10.89-17.23 ,0.00-3.25 NL: 2.21E5
T: + p ESI Q1MS [104.040-750.000]



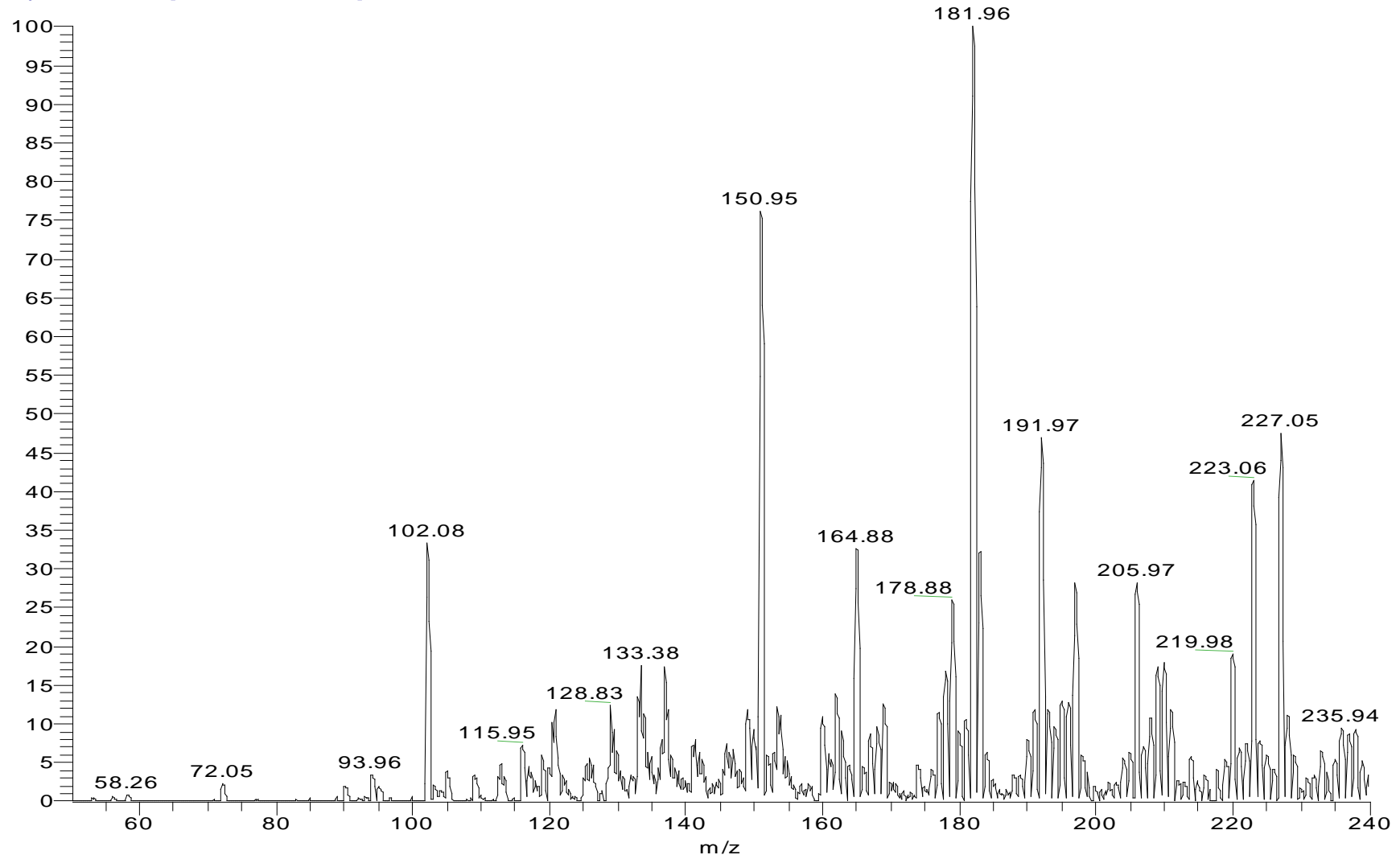
Ek Şekil 31. [Cu(HL¹)₂] (2e) kompleksinin kütle spektrumu, A:Deneyisel moleküler iyon piki, B:Simule edilmiş moleküler iyon piki.

OKSIMCINKO #297-517 RT: 3.65-6.35 AV: 221 SB: 489 7.44-10.64 ,0.18-2.97 NL: 2.05E5
T: + p ESI Q1MS [104.040-750.000]



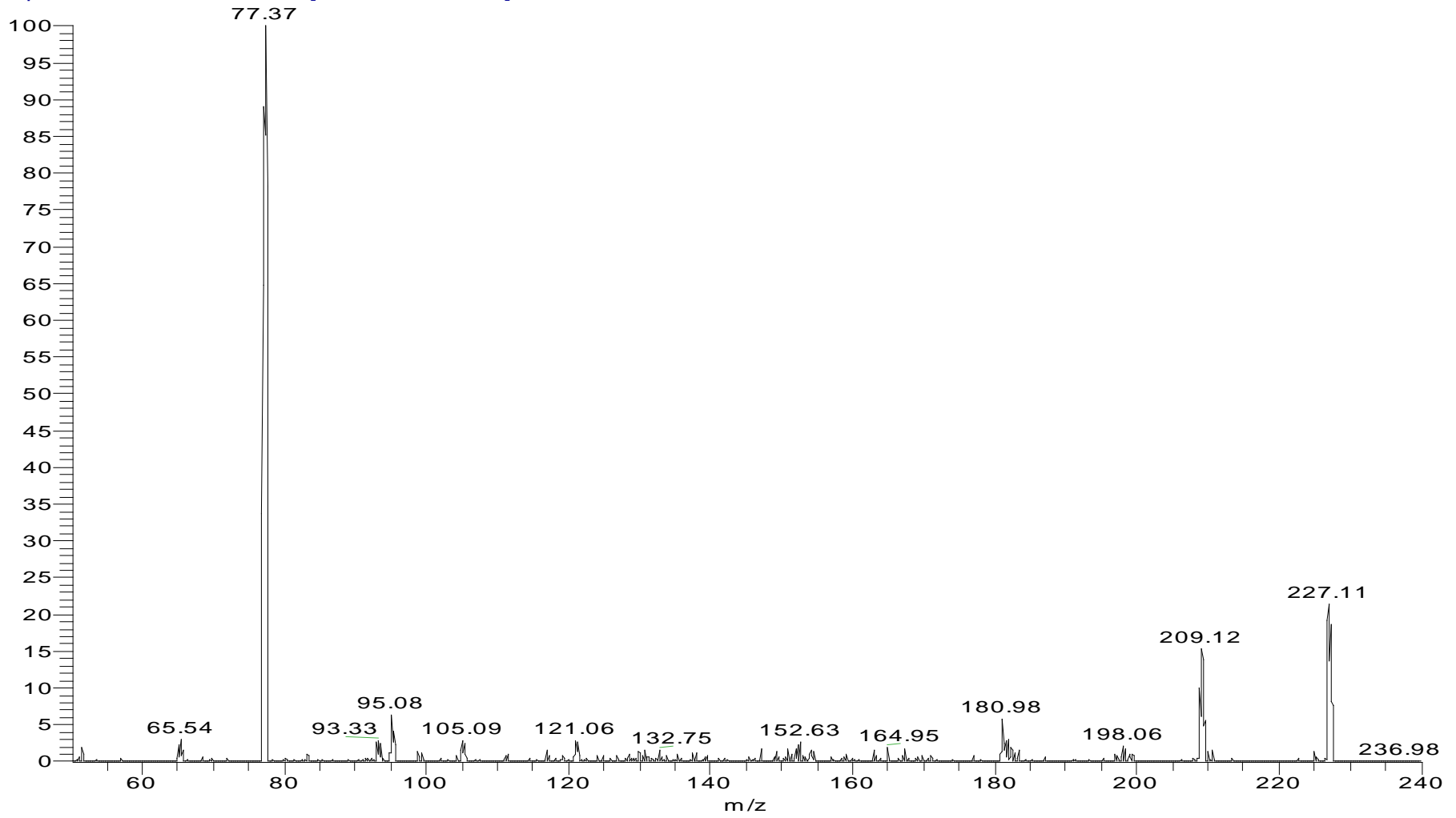
Ek Şekil 32. [Zn(HL¹)₂], (2f) kompleksinin kütle spektrumu, A:Deneyisel moleküler iyon piki, B:Simule edilmiş moleküler iyon piki.

21.01.2011 #204-349 RT: 2.87-4.92 AV: 146 SB: 269 0.05-2.56 , 5.35-6.61 NL: 2.80E6
T: + p ESI Q1MS [50.070-240.000]



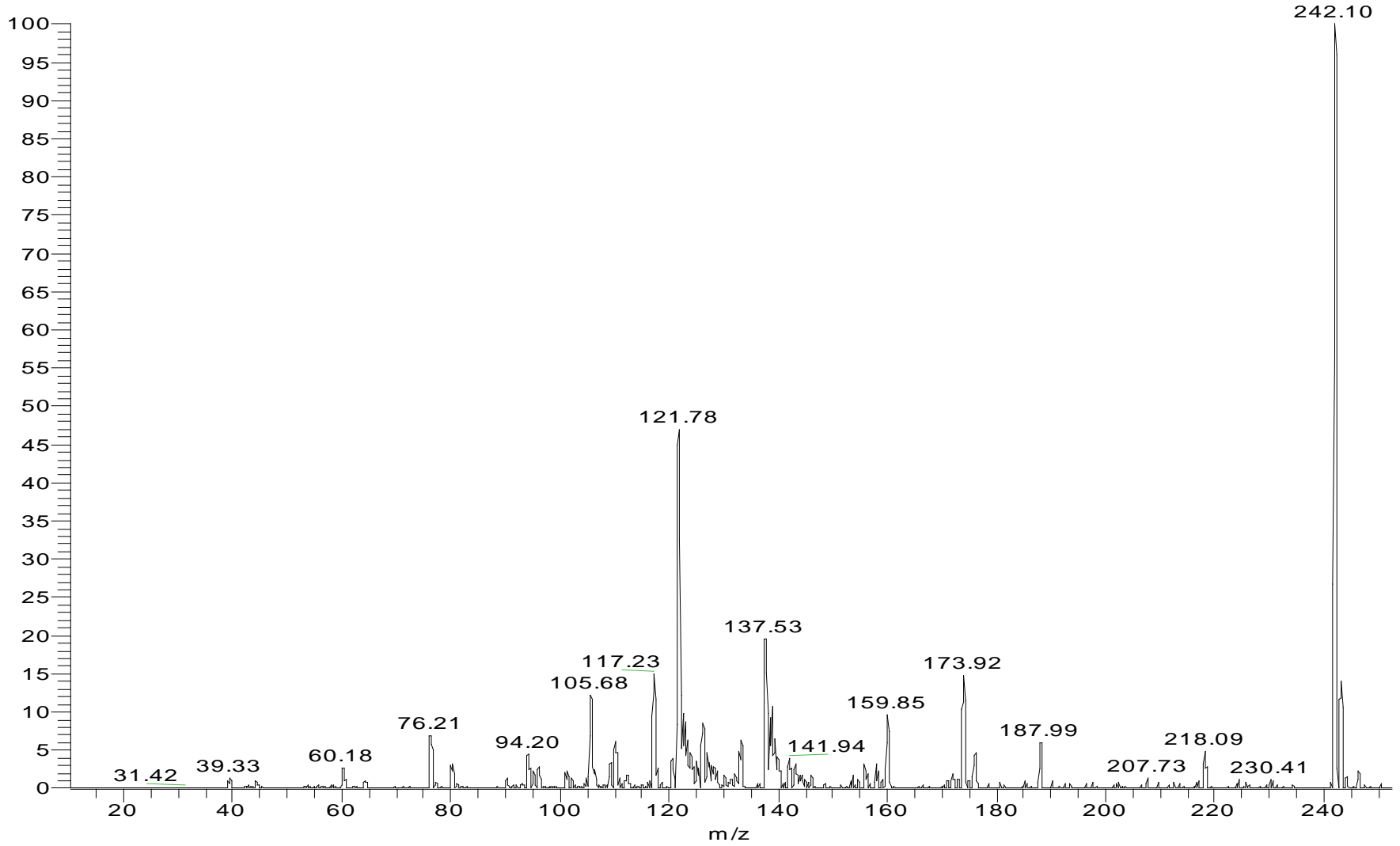
EkŞekil 33. (3)'ün kütle spektrumu

21.01.2011 MSMS #294-301 RT: 3.07-3.13 AV: 8 NL: 1.01E6
T: + p ESI Full ms2 227.000 [50.070-240.000]



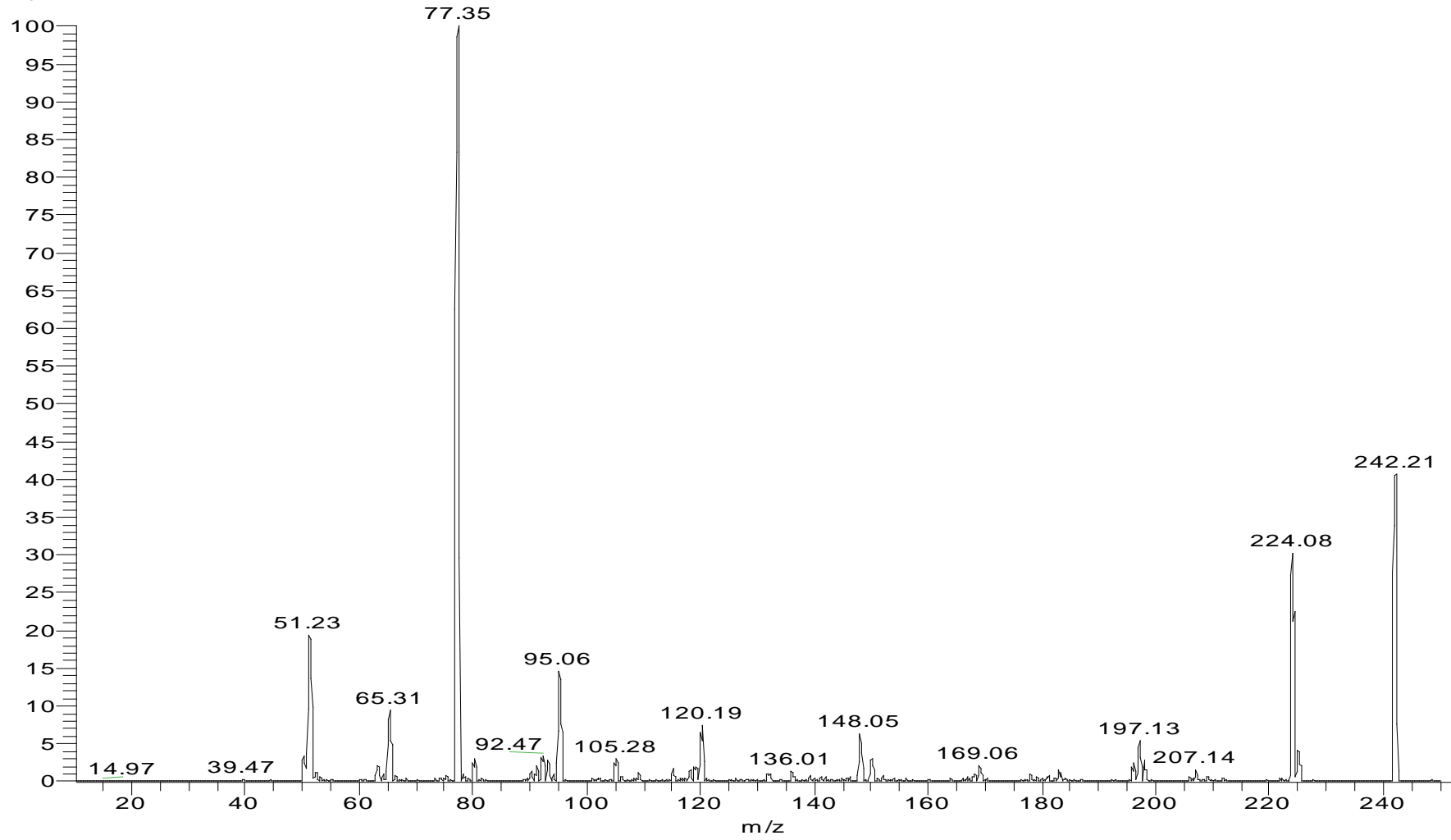
Ek Şekil 34. (3) ligandının kütle spektrumu(MS-MS)

NO OKSIM 31012011 #148-162 RT: 2.13-2.34 AV: 15 SB: 86 0.02-1.25 NL: 2.37E6
T: + p ESI Q3MS [10.070-550.000]



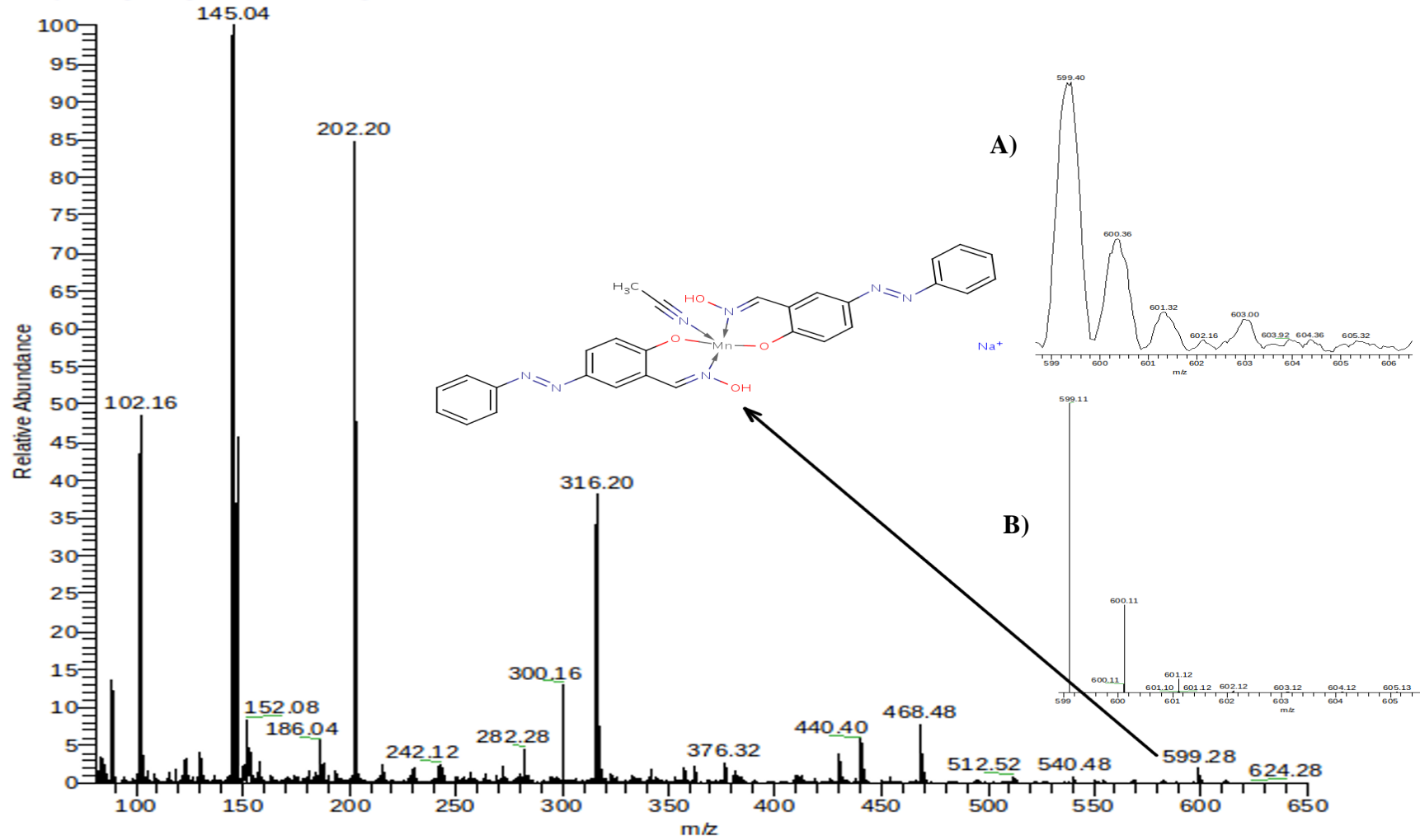
Ek Şekil 35. H_2L^2 , (4) ligandının kütle spektrumu

NO OKSIM 31012011 #174-203 RT: 2.51-2.93 AV: 30 NL: 1.19E6
T: + p ESI Full ms2 242.000 [10.070-250.000]



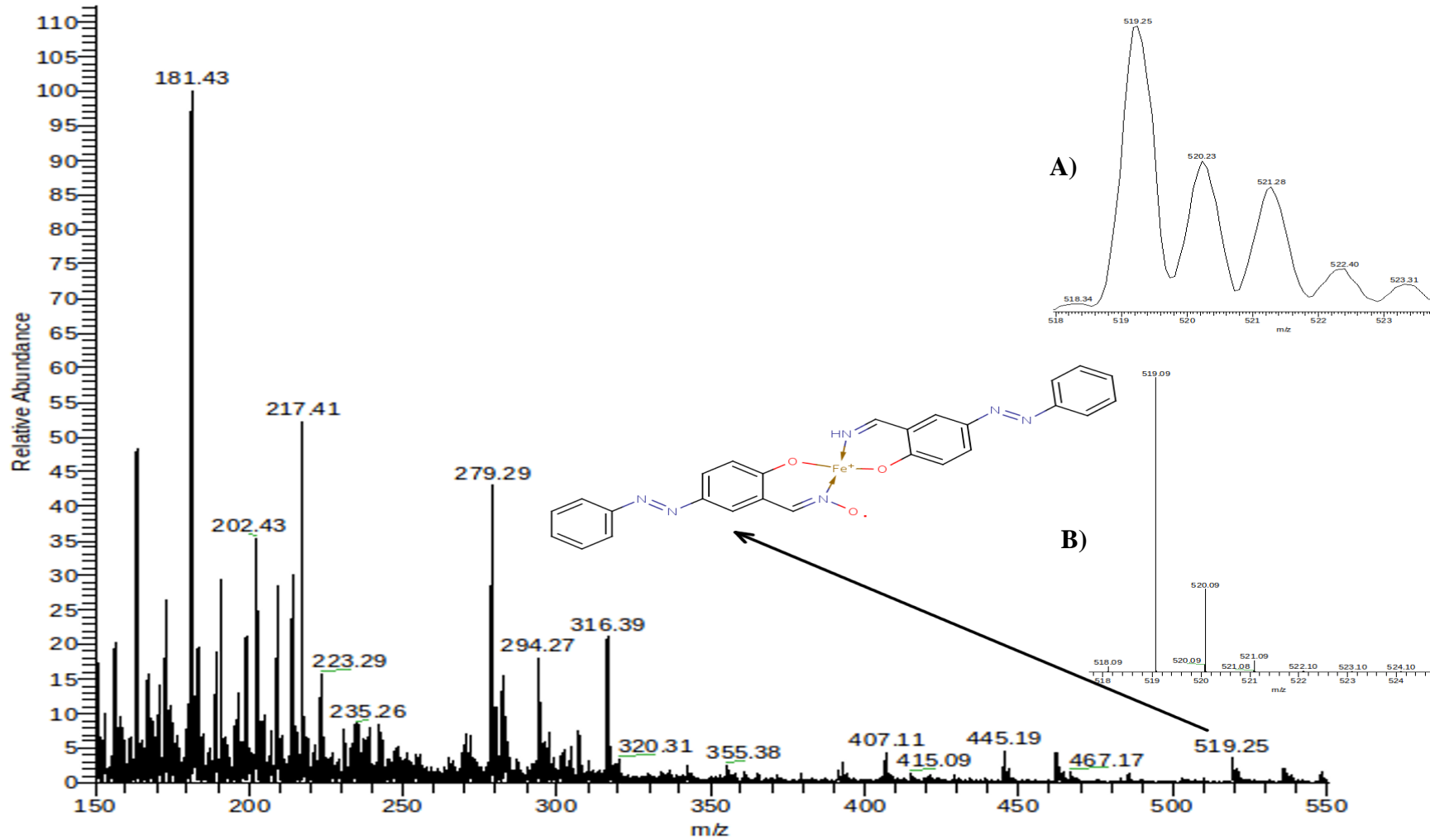
Ek Şekil 36. H_2L^2 , (4) ligandının kütle spektrumu(MS-MS)

Mn #130-262 RT: 2.13-4.29 AV: 133 NL: 1.04E6
T: + p ESI Q1MS [80.040-650.000]



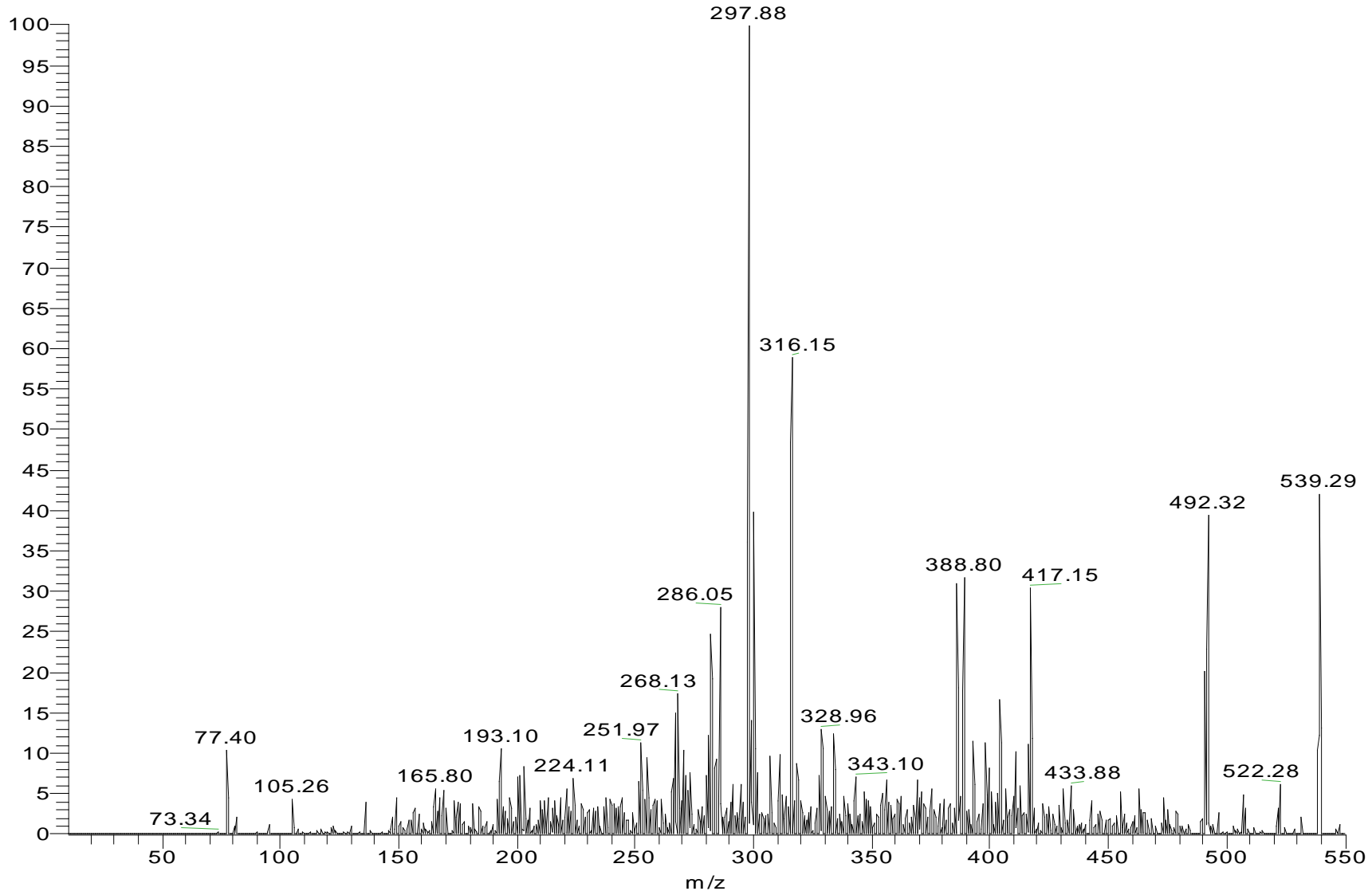
Ek Şekil 2. [Mn(HL²)₂], (4a) kompleksinin kütle spektrumu, A:Deneyisel moleküler iyon piki, B:Simule edilmiş moleküler iyon piki.

Fe #291-476 RT: 2.64-4.32 AV: 186 SB: 188 12.94-14.64 NL: 4.10E5
T: + p ESI Q1MS [10.070-700.000]



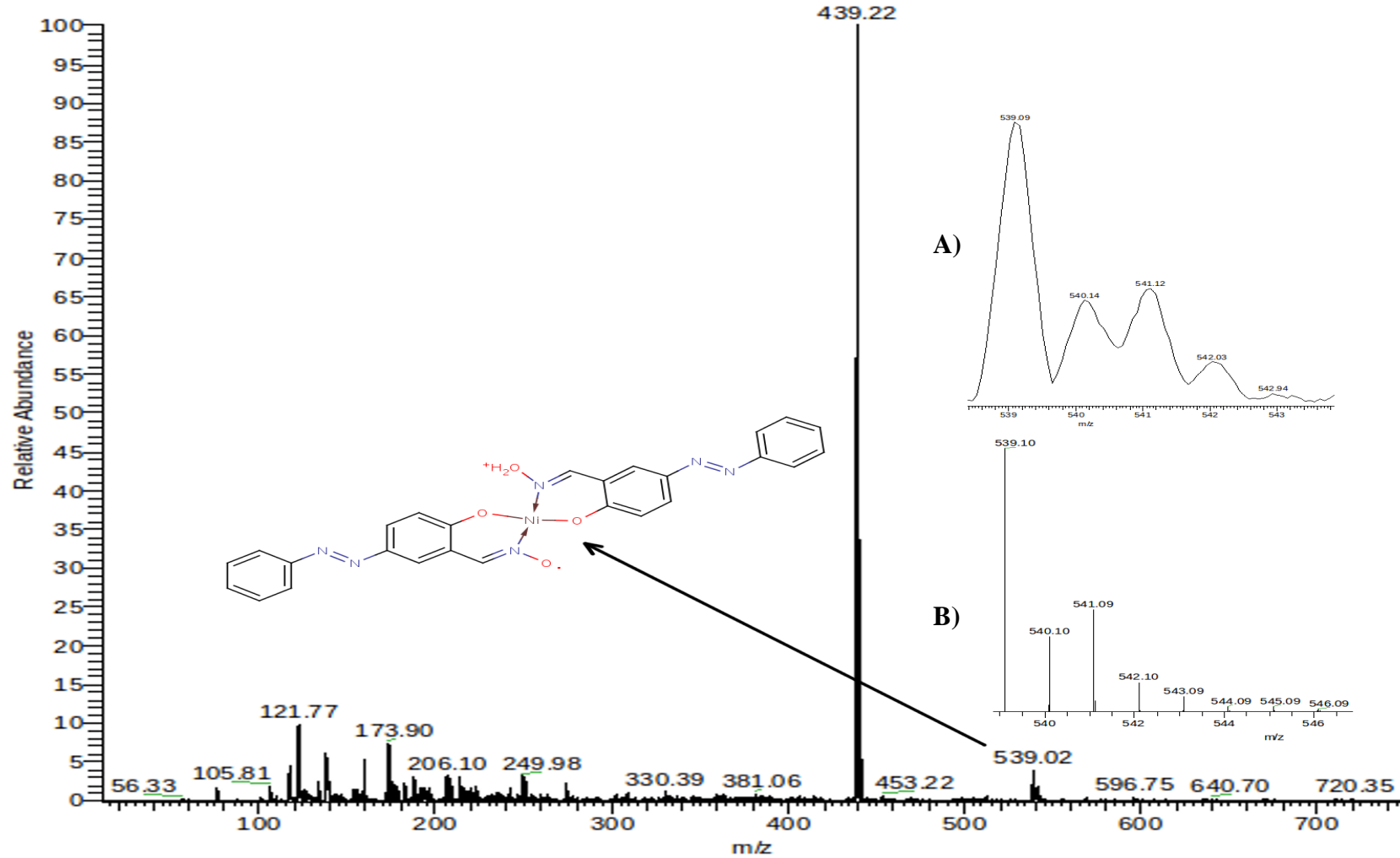
Ek Şekil 38. [Fe(HL²)₂Cl], (4b) kompleksinin kütle spektrumu, A:Deneysel moleküler iyon piki, B:Simule edilmiş moleküler iyon piki.

NO Ni 31012011 #200-239 RT: 2.94-3.51 AV: 40 NL: 1.03E5
T: + p ESI Full ms2 539.000 [10.070-550.000]



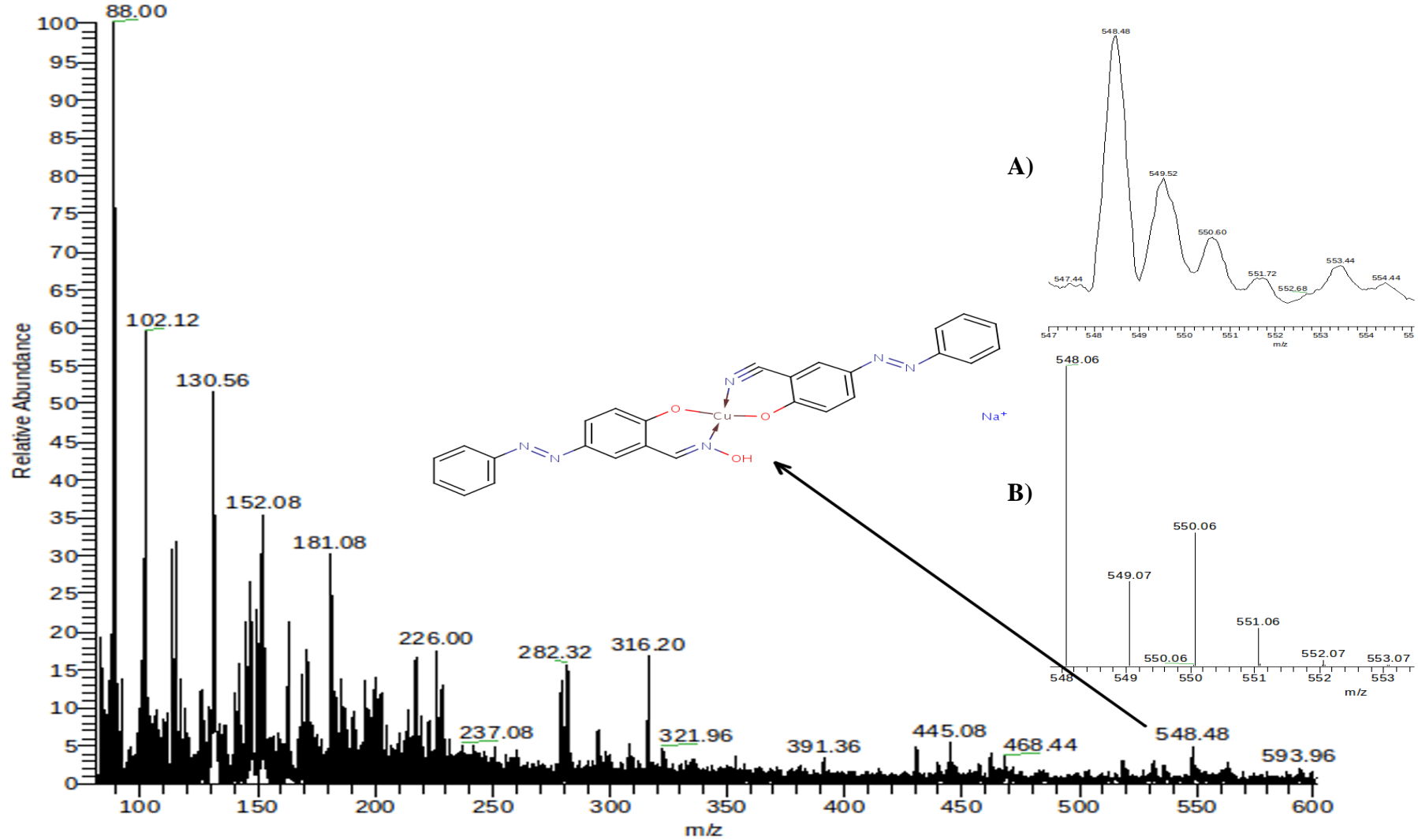
EkŞekil 393. [Ni(HL²)₂], (4d) kompleksinin kütle spektrumu (MS-MS)

NO Ni 31012011 #142-168 RT: 2.08-2.44 AV: 26 SB: 85 0.14-1.37 NL: 5.93E6
T: + p ESI Q3MS [10.070-750.000]



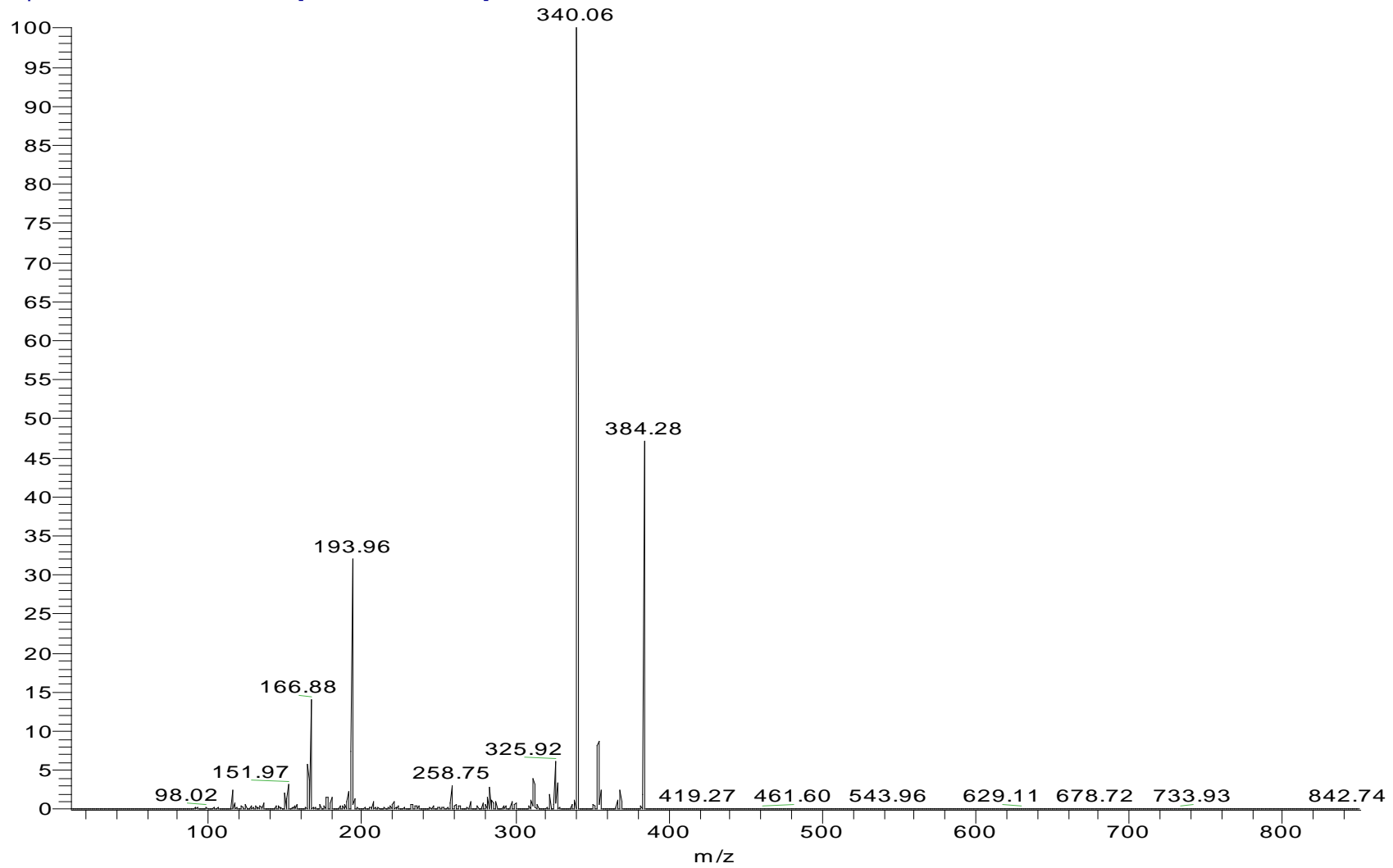
Ek Şekil 40. ([Ni(HL²)₂], **4d**) kompleksinin kütle spektrumu, A:Deneysel moleküler iyon piki, B:Simule edilmiş moleküler iyon piki.

Cu #740-766 RT: 12.32-12.75 AV: 27 NL: 6.28E5
T: + p ESI Q1MS [80.040-650.000]



Ek Şekil 41. [Cu(HL²)₂], (4e) kompleksinin kütle spektrumu, A:Deneysel moleküler iyon piki, B:Simule edilmiş moleküler iyon piki.

NITRO-OKSİM Zn #368-393 RT: 3.42-3.70 AV: 26 NL: 1.48E6
T: + p ESI Full ms2 384.000 [10.070-850.000]



EkŞekil 42. $[Zn(HL^2)_2]$, (**4f**) kompleksinin kütle spektrumu (MS-MS)

ÖZGEÇMİŞ

29.05.1987 tarihinde Rize'nin Pazar ilçesinde dünyaya geldi. İlk öğrenimini Irmak Köyü İlk Öğretim Okulunda tamamladı. Lise öğrenimini ise Pazar Atatürk Lisesinde tamamladı. 2004-2005 eğitim-öğretim sezonunda Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümün'e girdi. 2008 yılında lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Tezli yüksek lisans öğrenimi kazandı ve 2008-2009 Rize Üniversitesi hazırlık okudu. 2009 yılında tezli yüksek lisans başladı.